



TESIS DOCTORAL

**EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE DIVERSOS
ALCOHOLES ALIFÁTICOS EMPLEADOS DURANTE LA
MOLIENDA DEL CEMENTO PORTLAND.**

Doctorando: María del Valle García Soria

Directores: Francisco Javier Alejandro Sánchez
José Luis Jiménez Blanco

Departamento: Construcciones Arquitectónicas II

Universidad de Sevilla

Septiembre 2017

AGRADECIMIENTOS

Atrás queda el tiempo en el que esta tesis ha sido una de mis compañeras de viaje, más de 4 años. No imaginaba que iba a aprender tanto de mí en el trayecto, aprendizaje que traspasa lo aprendido por la propia temática. Todavía no doy crédito a la ayuda que he ido recibiendo. Javier dijo sí a proponer a CEBASA hacer una tesis con ellos. Javier, siempre ha estado ahí, respetando mi forma de hacer las cosas. Juan Pedro, gerente de CEBASA, puso el laboratorio a mi disposición sin pestañear. Rosario, directora de calidad y alma mater del laboratorio ha realizado una labor de gestión de la información que se iba obteniendo que confieso yo habría sido incapaz de organizar. Lo más importante para mí, además de sus conocimientos en materia de cemento, ha sido el grado de acercamiento humano al que hemos llegado Rosario, me comprendía perfectamente y me animaba, justo lo que yo necesitaba. Susana y Sara, a las órdenes de Rosario, han sido mi compañía y mis oídos, algunas veces, y yo los suyos en otras. Cuánta ayuda e implicación en la tesis, cuánto hemos compartido también desde el corazón. Todas las personas que han tocado mi vida desde el comienzo están incluidas en este agradecimiento, desde los que la apoyaban incondicionalmente como José Luis, desde los que pacientemente han tenido que dejar para otra ocasión hacer cosas contando conmigo, como son mis hijos, Manu y Valle, mis padres, Isidro y Valle, mi gran amiga Pilar, mi amor David, etc.; hasta los que en alguna ocasión me aconsejado que siguiera, como Manolo. Gracias a Alfonso pieza clave, no doy crédito todavía al grado de implicación y trabajo que ha desplegado y qué paciencia conmigo. Agradecer de corazón a mis compañeros Pablo y Lola y a todos los que han vivido esto de hacer una tesis en mi escuela, sé que estamos conectados y me siento muy unida en el proceso con todos. Gracias a Amparo, mi amiga, por tu apoyo e interés. Y para terminar gracias Jesús, por tu curso, por tu mano, por tu presencia en el ES, GRACIAS POR TU AMOR.

Contenido

- 1. INTRODUCCIÓN..... 13
 - 1.1 Motivación del trabajo..... 22
 - 1.2 Introducción a la molienda con molino de bolas 22
 - 1.2.1 Ecuaciones empíricas de la molienda..... 29
- 2. ESTADO DE LA CUESTIÓN..... 35
 - 2.1 Revisión histórica del empleo de aditivos de molienda del clinker. Repercusión económica..... 35
 - 2.2 Revisión bibliográfica de los aditivos empleados en la molienda del cemento y su dosificación. 39
 - 2.2.1 Estructura y clasificación de los aditivos de molienda de las referencias bibliográficas..... 42
 - 2.3 Revisión bibliográfica de la metodología aplicada para la evaluación de la eficiencia de los aditivos de molienda. 43
 - 2.4 Novedades en la comprensión de los mecanismos de acción de los aditivos de molienda..... 46
 - 2.4.1 Resumen de *Comprehensive understanding of grinding aids* (Weibel & Mishra 2014). 47
 - 2.4.2 Modelado molecular (simulación por ordenador). 52
 - 2.4.3 Espesor de la capa molecular y efectos de la dosis de aditivo..... 54
 - 2.4.4 Uso de aditivos de alto peso molecular en la molienda de clínker y sus mecanismos de acción. 56
 - 2.4.5 Funcionamiento de los aditivos de molienda. 56

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....	63
4. MATERIALES.....	67
4.1 Clínter.....	67
4.2 Aditivos.....	68
5. METODOLOGÍA.....	73
5.1 Selección de aditivos.....	74
5.2 Caracterización del clínter.....	78
5.2.1 Difracción de rayos X (DRX).....	78
5.2.2 Cuantificación de las fases del clínter por Rietveld.....	79
5.2.3 Cálculo de la composición potencial del clínter portland (según UNE-EN 196-2:2014 y UNE 80304:2006).....	80
5.3 Elaboración de los cementos.....	82
5.3.1 Operaciones previas a la molienda.....	82
5.3.2 Molturación.....	88
5.3.3 Granulometría.....	92
5.3.4 Consumo eléctrico de la molienda.....	95
5.4 ENSAYOS TECNOLÓGICOS.....	98
5.4.1 Ensayos de Tiempos de fraguado (UNE-EN 196-3:2005).	100
5.4.2 Determinación de resistencias a compresión (UNE-EN 196-1:2005)	100
6. RESULTADOS.....	105

6.1	Análisis del clínker	105
6.1.1	Composición química del clínker por fluorescencia de rayos X (FRX) 105	
6.1.2	Composición cualitativa por difracción de rayos X	107
6.1.3	Cuantificación de fases por Rietveld	109
6.1.4	Composición potencial del clínker portland (según UNE-EN 196-2:2014 y UNE 80304:2006).	110
6.2	Resultados granumétricos de moliendas.....	111
6.3	Molienda con aditivos	115
6.4	Consumo eléctrico	160
6.5	Resumen moliendas con detenciones cada 1000 v.....	178
6.6	Selección de aditivos	184
6.7	Resultados granulométricos de cementos seleccionados.....	187
6.7.1	Características de la serie 45.	188
6.7.2	Características de la serie 7M.....	190
6.7.3	Relación entre las distribuciones de ambas series (45+7M).....	193
6.8	Resistencias a compresión y tiempos de fraguado de cementos seleccionados.....	195
6.8.1	Resistencias a compresión.....	196
6.8.2	Tiempos de fraguado	198
7.	DISCUSIÓN.....	203
7.1	Molienda con aditivos vs sin aditivos.....	208

7.1.1	Consideraciones energéticas.....	212
7.2	Relación entre propiedades del cemento hidratado y características del cemento anhidro en la serie conjunta (45+7m)	229
7.2.1	Características de los cementos anhidros vs tiempos de fraguado.....	229
7.2.1	Características de los cementos anhidros vs resistencias a compresión a diferentes edades.....	230
7.2.2	Influencia de los aditivos en la propiedades de los cementos hidratados.	232
8.	CONCLUSIONES.....	239
9.	FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.	245
10.	BIBLIOGRAFÍA.....	249
	ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	255
	ÍNDICE DE TABLAS.....	258
	ÍNDICE DE GRÁFICAS	261

Resumen

El cemento es uno de los materiales de construcción más empleados en el mundo. Es un conglomerante hidráulico con excelentes propiedades mecánicas, físico-químicas y de durabilidad, además de presentar una consistencia plástica previa al endurecimiento. Estas características hacen a este material adecuado para multitud de aplicaciones en construcción e ingeniería civil. Sin embargo, como hecho negativo se debe indicar que el consumo para las industrias cementeras se sitúa en torno a 80-140 KWh/tonelada de cemento de energía eléctrica y 3-5 GJ/tonelada de cemento de energía térmica, ambos muy elevados. La importancia del uso de aditivos queda avalada por numerosos estudios que demuestran que su empleo en la molienda del clínker repercute en una mejora del proceso productivo, en mejoras de propiedades del polvo y mejoras en sus propiedades mecánicas. El presente trabajo se ha centrado en primer lugar en evaluar el comportamiento en molienda y el consumo eléctrico resultante tras añadir diferentes porcentajes de una serie de polioles, todos ellos alifáticos o de cadena abierta, para acompañar al clínker en el proceso de molienda. De la comparación de finura de polvos de los cementos con y sin aditivo, se han seleccionado los alcoholes con efecto más positivo en la molienda y una dosificación apropiada y se han ensayado nuevamente lo que ha supuesto una segunda parte en la investigación. En ésta parte, se ha completado el estudio con la evaluación del comportamiento en los procesos de hidratación, tales como los tiempos de fraguado y las resistencias mecánicas a diferentes edades. De este estudio se concluye que, en general, los alcoholes de la familia con cadenas cortas benefician más en la molienda cuanto más cantidad de aditivo se añada y lo contrario ocurre con los de cadena larga. Los aditivos de cadena corta, presentan efectos beneficiosos en los procesos de hidratación tales como retraso en tiempo de fraguado respecto a cementos sin aditivo y consecución de altas resistencias mecánicas sin necesidad de requerir unas muy altas superficies específicas. Los alcoholes de cadenas intermedias

presentan mayores retrasos en los tiempos de fraguado y efectos ligeramente beneficiosos o iguales al cemento sin aditivo en las resistencias mecánicas. Los aditivos de cadena larga, han sido buenos cuadyuvantes de molienda, en dosis bajas, pero su presencia en el cemento tras la misma perjudica el desarrollo normal de los procesos de hidratación y las propiedades mecánicas que se alcanzan finalmente, son muy bajas.

1.- INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

El cemento es uno de los materiales de construcción más empleados en el mundo. Es un conglomerante hidráulico con excelentes propiedades mecánicas, físico-químicas y de durabilidad, además de presentar una consistencia plástica previa al endurecimiento. Estas características hacen a este material adecuado para multitud de aplicaciones en construcción e ingeniería civil tales como morteros, elementos de hormigón contruidos “in situ”, elementos prefabricados, pavimentos continuos, revestimientos, etc. No es de extrañar por tanto que la producción de cemento alcance volúmenes muy importantes a nivel mundial, europeo y nacional. La asociación europea de cemento (CEMBUREAU -European Cement Association- 2015) informó en 2015 de una producción mundial de cemento de 4,6 billones de toneladas/año de los cuales China produjo 2.350 millones de toneladas, India 270, la Unión Europea 172 y Estados Unidos 83.4 millones de toneladas. Según los datos recogidos en el Anuario del sector cementero 2015, hechos públicos por Oficemen (Oficemen -Agrupación de fabricantes de cemento de España- 2015) la producción global de cemento gris en España alcanzó una cifra de 16,86 millones de toneladas, lo que viene a representar aproximadamente un 8-10% de la producción europea.

Por un lado la industria del cemento hace una enorme contribución al desarrollo de la urbanización, la construcción y las infraestructuras, pero por otro es una de las industrias más consumidoras de energía y que por tanto más contribuye a la emisión de gases de efecto invernadero. De hecho, la industria cementera demanda aproximadamente el 12%-15% del consumo total de la energía industrial mundial. En general, las necesidades energéticas de las diferentes fases del proceso de producción de cemento son:

- En la extracción de materias primas, movimiento de vehículos y maquinaria necesarios. Normalmente extraída de combustibles fósiles como el diésel o gasolina.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Para la trituración de materias primas, molienda de las mismas, molienda de carbón para el horno, movimientos de cintas transportadoras, ventiladores y turbinas, triturador de clinker, molienda de cemento, embalaje y despacho. En estos casos la fuente de energía es la electricidad.
- Para precalentar el crudo para su precalcinación y por supuesto para el proceso de sinterización del clínker en el horno. Esta energía térmica tradicionalmente procede del carbón, coque y/o gas natural. Actualmente, debido a la cada vez mayor concienciación para la preservación del medioambiente, se están sustituyendo combustibles tradicionales por combustibles alternativos provenientes de residuos urbanos o industriales como: aserrín, lodos de depuradora, plástico granulado, harinas animales, neumáticos triturados finos, etc. (Madlool et al. 2011). En 2014 el sector cementero español utilizó unas 726.000 toneladas de combustibles recuperados consiguiendo un ahorro energético de 333 kilotoneladas equivalentes de petróleo, lo que representa el consumo energético anual de cerca de 480.000 hogares según informa Oficemen¹.

Todos estos procesos suponen un consumo para las industrias cementeras en torno a 80-140 KWh/tonelada de cemento de energía eléctrica y 3-5 GJ/tonelada de cemento de energía térmica. Según Madlool et al. (2013) dicha energía se distribuye según se refleja en la **Tabla 1-1**.

¹ https://www.oficemen.com/reportajePag.asp?id_rep=1112#

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Operación	% Del consumo total de energía
Las minas y trituración	5
Molienda de la materia prima	24
Homogeneización harina cruda	6
Horno	22
Molino de cemento	38
Manejo de materiales y	5

Tabla 1-1: Consumo de energía en los diferentes procesos de fabricación de cemento.

Con respecto a los volúmenes de CO₂, durante la producción de cemento se estima que este sector produce entre el 5% y el 8% del total de emisiones de CO₂ antropogénicas (Ohunakin et al. 2003)(Mikulčić et al. 2016) aproximadamente el 26% de emisiones de CO₂ de la industria (Telesca et al. 2017). El cemento portland se produce calentando y haciendo que reaccione, en un horno rotatorio a aproximadamente 1450°C, una mezcla comúnmente compuesta por caliza (aproximadamente 75%) y arcilla. Por cada kg de cemento producido, alrededor de 0,87 kg de CO₂ son liberados; esto viene tanto de la descomposición térmica de la caliza (CaCO₃) que produce óxido de calcio (CaO, cal) y libera CO₂ (aproximadamente el 60% del total de las emisiones de CO₂) como del consumo de combustibles (principalmente fósiles y coque de petróleo) (Telesca et al. 2017). A esto hay que sumarle, aunque indirectamente, las emisiones asociadas a la producción de la electricidad que demanda esta industria.

Como se ha expuesto en la **Tabla 1-1**, en un proceso de fabricación de cemento las operaciones de molienda se sitúan tanto al principio como al

final de la producción. La molienda es una operación industrial importante, no sólo en la producción de cemento, sino también para la reducción de tamaño de materiales aumentando la superficie específica de los mismos, o para el procesamiento de minerales, pigmentos, pinturas, cerámica, productos farmacéuticos y cereales. Sin embargo, la eficiencia de esta operación es muy baja. Según escriben Katsioti et al. (2009) el proceso de molienda en la producción de cemento consume casi el 2% de la electricidad producida en todo el mundo. Además más del 70% de dicha energía corresponde a la demanda en la molienda de materias primas, carbón y clínker y, de este porcentaje, más de un tercio corresponde solamente a la molienda final de cemento (Madloul et al. 2013). En consecuencia, una pequeña ganancia en la eficiencia de la molienda puede tener no sólo un gran impacto en el costo de operación de una planta, sino también una reducción en la emisión de gases de efecto invernadero. Para ello serían necesarias mejoras en las fases de molienda tales como:

- La gestión de energía y control de procesos, mejores medios de molienda (molinos de bolas), prensa de rodillos de alta presión, clasificadores de alta eficiencia (Madloul et al. 2011).
- Uso de aditivos en pequeñas cantidades junto con el clínker que ayuden y faciliten la molienda en el interior del molino.
- El alto consumo eléctrico por parte de los medios de molturación proviene en gran medida de su baja eficacia. De la energía suministrada a una máquina de desmenuzamiento para el rendimiento del motor y molino, solo una pequeña parte se transforma en trabajo (2 - 20%) siendo el resto pérdidas que se deben a (Duda 1977):
- Rozamiento de las partículas del material y de los cuerpos moledores (Bolas, rodillos, etc.) entre sí o con el revestimiento del molino (placas de blindaje), que se transforma en calor.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- Desgaste de los elementos de molienda. Deformaciones de dichos elementos elásticas y, en cierta medida, plásticas.
- Elevación del material en el molino.
- Emisión de ruido.
- Deformaciones elástica y plástica del material a moler antes de que se produzca su rotura o fractura, lo que alarga el tiempo de molienda.
- Formación de aglomerados entre partículas por adherencia a los cuerpos moledores y paredes del molino.

Esta última problemática en el interior del molino ha sido la que ha llevado a la industria y los investigadores a indagar sobre el uso y comportamiento de sustancias que, añadidas a los materiales a moler, contrarresten los efectos de aglomeración. Hoy día es esencial el uso de aditivos² que ayudan en la molienda para la reducción de tamaño de partícula del clínker. Es por ello que se ha experimentado con multitud de sustancias, generalmente moléculas de tipo orgánico con carácter tensioactivo, y que contienen grupos funcionales polares. Son especialmente efectivos como aditivos de molienda moléculas con grupos hidroxilo, amino y aminoalcoholes. Numerosos estudios demuestran la mejora de la efectividad en la molienda de clínker haciendo uso de este tipo de sustancias, aunque su grado de eficacia depende de algunos factores tales como:

- La naturaleza y composición mineralógica del clínker.
- Los propios medios de molienda: sus características técnicas, tamaño, número y tamaño de bolas, etc. (Bouzuoba et al. 1997)

² Estas sustancias son denominadas de varias formas: Aditivos de molienda, ayudas de molienda, coadyuvantes de molienda o de rectificado.

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

- La temperatura de medios y materiales durante el proceso.
- La naturaleza del aditivo, longitud de la cadena, posición en una serie homóloga, naturaleza del grupo funcional y la cantidad dosificada.

Normalmente las cantidades de aditivo añadidas son muy bajas, y así lo recoge la normativa de la UNE-EN-197-1:2011 que indica que la cantidad total de aditivos no debe superar el 1,0% en masa del cemento. La importancia de la cantidad de aditivo es tal que para una misma sustancia, pequeñas variaciones en las cantidades experimentadas en distintas moliendas, dan resultados distintos en parámetros como por ejemplo la finura final a un mismo tiempo de molturación. (Teoreanu & Guslicov 1999a)

La importancia del uso de aditivos queda avalada por numerosos estudios que demuestran que su empleo en la molienda del clínker repercute en una mejora del proceso productivo (Engelsen 2008) por diversas razones tales como: la eliminación del efecto de aglomeración y disminución y/o eliminación del recubrimiento de medios moledores, el aumento de la eficiencia del separador, y la mejora de las operaciones de trasiego, carga y expedición de cemento. Es muy difícil saber con exactitud lo que sucede dentro del molino durante la molienda, pero las referencias bibliográficas sugieren que la acción de los medios de molienda en un molino rotatorio conduce a la formación de cargas electrostáticas superficiales de polaridad opuesta en las partículas de cemento, las cuales se aglomeran a consecuencia de las fuerzas de atracción entre ellas, y pueden recubrir los medios de molienda (bolas) formando pequeñas placas que absorben el impacto. Dicha aglomeración reduce la eficiencia de la planta y conlleva un aumento en el consumo de energía para mantener la finura deseada en el cemento (Katsioti et al. 2009).

Los aditivos químicos son generalmente adsorbidos en la superficie de las partículas, lo cual disminuye la dureza de la superficie de las mismas;

además producen una mejor dispersión de las partículas finas mediante la neutralización de las cargas y el apantallamiento de fuerzas atractivas (Li et al. 2015). Este tipo de comportamiento puede aumentar el rendimiento del molino en un 10% o más (Schneider et al. 2011) y conseguir mayores superficies específicas con menos tiempo de molienda. Este hecho contribuye también a un menor consumo de energía, habiéndose conseguido reducciones acumulativas en el consumo de energía entre 20% y 40% para la misma superficie específica. Si bien, con el uso de aditivos, es menor el consumo de energía por unidad de superficie de nueva creación que sin ellos, dicha disminución es más importante en el primer período de la molienda, cuando todavía la cantidad de superficies de nueva creación no es muy alta (Teoreanu & Guslicov 1995).

La importancia de las investigaciones actuales dirigidas los aspectos relacionados con las ayudas a la molienda se debe a que cada vez se exige al polvo de cemento una mayor finura para aumentar su reactividad con el agua. Una molienda más fina requiere más energía para escindir las superficies minerales y se ha demostrado que es más eficiente usando aditivos orgánicos conocidos también como auxiliares o ayudas de molienda. Sin embargo, las fuerzas de superficie que gobiernan la escisión y la aglomeración sólo se comprenden de forma aproximada y los mecanismos subyacentes en las interacciones superficiales con las moléculas orgánicas no están claros aun (Mishra et al. 2013). Se han sugerido varias teorías para explicar la acción de diversos aditivos de molienda. El mecanismo propuesto por Rebinder, conocido como "efecto Rebinder"³ que se basa en el supuesto de que la acción depende de la

³ Las microfisuras pueden formarse fácilmente bajo la influencia de tensiones de tracción y de cizalladura pero no de compresión. Durante la molienda, al impactar las bolas ejercen una presión compresiva sobre el material a molturar que dificulta la propagación de las microgrietas. La adsorción de tensioactivos tiene gran importancia ya que su penetración en

reducción de la energía libre superficial del material recién molido debido a la adsorción de aditivos y que esto además, ayuda a la propagación de microfisuras; también podría explicar la prevención del recubrimiento de bolas y el revestimiento del molino. Sin embargo, otros investigadores como Westwood y Goldheim (1970) han sugerido que la adsorción de aditivos de ayuda a la molienda esencialmente bloquea el movimiento de dislocaciones cerca de la superficie, haciendo su movimiento bajo gradientes de tensión muy difícil, disminuyendo así su plasticidad por movimiento de dislocaciones, y aumentando su fragilidad. Para Teoreanu y Guslicov (1995) los procesos están gobernados, además de por el efecto Rebinder por la regla de Troubeaux-Duclaux⁴.

Como se acaba de exponer la mejora de la molienda del clinker es un proceso que tiene importantes implicaciones científicas, técnicas, económicas y medioambientales, y los aditivos de molienda están

la boca de la microgrieta debilita la unión interatómica y facilita la propagación de la misma, mientras que la adsorción en las superficies recién formadas evita su cierre (efecto Rebinder). Así, el proceso de ruptura adquiere un carácter mecanoquímico. (Neikov 2009)

⁴ Isidor Traube en 1891 investigó acerca de la tensión interfacial γ_{lv} líquido-vapor (LV) en series homólogas de hidrocarburos ácidos, alcoholes, ésteres y cetonas, disueltos en agua (hecho éste que podría muy bien ser la primera observación sistemática de lo que ahora se conoce como el efecto hidrófobo). Traube observó que la concentración molar requerida para reducir la γ_{lv} a un valor arbitrario disminuía en progresión regular con cada unidad de metileno añadido dentro de una serie homóloga particular. Este patrón fue eludido por su predecesor Emile Duclaux (1840-1904) que, trabajando exclusivamente en disoluciones de peso/volumen (w/v), no observó la dependencia con la concentración o relación entre la molaridad de la disolución y la γ_{lv} , patrón que más tarde se hizo evidente con Traube (Krishnan et al. 2003). En este sentido Traube enunció: *Sustancias tales como alcoholes, ácidos grasos, aldehídos, cetonas, aminas, y otros no-electrolitos orgánicos o electrolitos débiles, disminuyen la tensión superficial en mayor grado a medida que aumenta la longitud de la cadena de carbono en la serie homóloga* (Holmes & McKelvey 1928).

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

desempeñando un papel destacado. Hoy día las vías de rentabilización de un aditivo como coadyuvante de molienda son:

- Aumento de producción, manteniendo fijos los parámetros de fabricación (composición y finura). La permanencia en el molino es menor ya que la finura se alcanza antes.
- Aumento de la calidad del cemento a igual consumo eléctrico. Se consiguen clases resistentes más altas debido a la finura, donde antes eran más bajas.
- Sustituir una cierta cantidad de clinker por adición por ejemplo la caliza (en caso de que aún no se hubiera alcanzado el límite de contenido mínimo en clinker establecido por la Norma). La sustitución de clinker por adición, manteniendo las propiedades resistentes con la finura, siempre conlleva una importante ventaja económica que hará posible la rápida rentabilización del aditivo.
- Si el aditivo provee de prestaciones adicionales para favorecer el desarrollo de las resistencias, entonces se podrá disminuir finura o sustituir clinker. (Estrada Vega 2006)

1.1 Motivación del trabajo

La empresa Cementos Barrero S.A., dedicada a la producción de cemento por molienda (a partir de clínker comercial) tras conversaciones con investigadores de la Universidad de Sevilla, muestra su disponibilidad e interés en desarrollar a escala de laboratorio un estudio centrado en el uso de aditivos para molienda de clínker. Es por ello que esta investigación se realiza en sus instalaciones, proporcionando medios y materias primas.

Tras un proceso de consulta con la dirección del laboratorio y de búsqueda de información, la investigación se centra en el ensayo de una colección de alcoholes, todos ellos alifáticos y polioles, como aditivos de molienda con el objetivo de conocer la influencia que ejercen en la molturación bajo condiciones comparables, analizando las curvas granulométricas a distintos tiempos de molienda y con diversas dosificaciones de aditivo. Además se estimó conveniente conocer la repercusión en el producto final, es decir el cemento hidratado, analizando para ello, tiempos de fraguado, resistencias mecánicas; todo ello ensayado dentro del marco de la normativa vigente para cementos (RC-16 2016)⁵

1.2 Introducción a la molienda con molino de bolas

Un molino de bolas también conocido como molino de tambor es una fresadora consistente en una cámara cilíndrica hueca en la que se introduce el material a moler, mezclado con los medios de molienda, generalmente bolas de acero reforzado, de manera que puedan girar a lo

⁵ Instrucción española que tiene por objeto establecer las prescripciones técnicas generales que deben satisfacer los cementos, así como regular su recepción con el fin de que los productos de construcción en cuya composición se incluya cemento permitan que las obras de construcción en que se empleen satisfagan los requisitos esenciales exigibles.

largo de su eje longitudinal. La estructura del molino de bolas tiene que estar protegida de la acción de trituración / desgaste del contenido del molino mediante la incorporación de un revestimiento adecuado. Los materiales más utilizados para este propósito incluyen acero aleado con manganeso, cromo, níquel, silicio, etc. Las bolas que podrían ser de diámetro diferente ocupan 30-50% del volumen del molino y su tamaño depende de la alimentación y del tamaño del molino. Las bolas grandes tienden a romper los materiales de alimentación gruesa y las bolas más pequeñas ayudan a formar el producto fino mediante la reducción de espacios vacíos entre las bolas. Los molinos de bolas trituran el material por impacto y desgaste por fricción. (Beddow 1980)

El grado de molienda en un molino de bolas depende de:

- El tiempo de residencia del material en la cámara del molino.
- El tamaño, la densidad y el número de las bolas.
- La naturaleza de las bolas (dureza del material de molienda)
- El avance y nivel de alimentación en la cámara.
- La velocidad de rotación del cilindro.

Varios autores han definido la velocidad crítica como la velocidad que al ser sobrepasada la carga centrifugaría. Según Rose & Sullivan (Rose & Sullivan 1958) la velocidad crítica N_c puede ser calculada por igualación de las aceleraciones centrípeta y gravitacional. Para (Watanabe 1999) todos los elementos de carga son estacionarios e introduce el ángulo de reposo y el volumen de llenado. Una tercera definición citada por Martins (Martins 2011) equilibra las fuerzas de fricción con las fuerzas gravitacionales. La expresión más sencilla de la velocidad crítica, que es independiente de las propiedades de carga (el radio de las bolas tiende a cero), (Davis 1919)

citada por (Martins 2011) viene dada por $\sqrt{\frac{g}{R}}$

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Si atendemos a Beddow (Beddow 1980), igualando las aceleraciones centrípeta y gravitacional y, despreciando el radio de las bolas en relación al del molino, se tiene:

$$M\omega^2/R = Mg \quad \text{Eq. (1)}$$

Y siendo la velocidad de rotación del molino:

$$N = n2\pi R \quad \text{Eq. (2)}$$

Como consecuencia la velocidad crítica es:

$$N_c = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{g}{R}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Donde:

ω es la velocidad angular del molino

M es la carga del molino

R es el radio del molino

n es el número de vueltas por unidad de tiempo del molino

N es la velocidad de rotación del molino

g es la aceleración debida a la gravedad

Según lo anterior, si la velocidad del molino se calcula en revoluciones por minuto, la velocidad crítica (N_c) es, $\frac{300}{\sqrt{R}}$. (Beddow 1980)

La forma habitual de establecer la velocidad de rotación de un molino de tambor con carga de X bolas es considerarla en relación a la velocidad crítica N_c . La industria cementera, opera con una velocidad de molino

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

habitual al 70% de la velocidad crítica, pero hay estudios que demuestran que la velocidad óptima sería un 85% de la misma. (Deniz 2004)

Con el fin de comprender el mecanismo de molienda en un molino giratorio, es esencial investigar el movimiento de la carga, es decir, los medios de molturación y el material sometido a molienda. Una descripción dinámica exacta de la carga es necesaria para un funcionamiento eficiente del circuito de molienda, estudio llevado a cabo entre otros por Mishra & Rajamani. (Mishra & Rajamani 1994)(Mishra & Rajamani 1994)

El movimiento de la carga dentro del molino, donde la carga debe ser elevada hasta la parte alta del mismo y desde ahí debe caer, y los regímenes de molienda en su interior, serán los que finalmente determinen las características del material resultante. La figura siguiente, muestra las definiciones de las regiones a tener en cuenta en el interior del mismo.

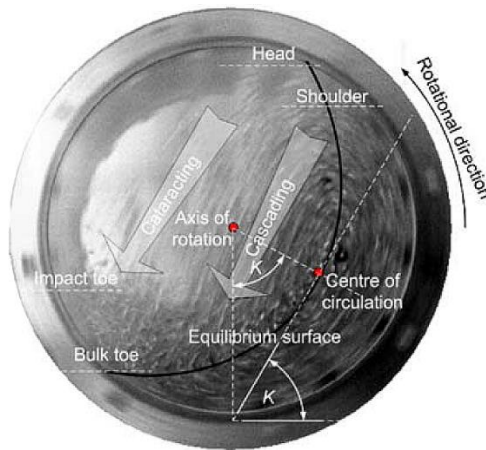


Ilustración 1-1: Movimiento típico de carga del molino de tambor, definición de la terminología de sus regiones internas. (Powell & McBride 2004)

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

Powell y McBride, definen las regiones indicadas en la **Ilustración 1-1**:

HEAD (Cabeza): Es el vértice de la trayectoria de las partículas

SHOULDER (Hombro): Región donde las partículas abandonan la carcasa y entran en caída libre.

CENTRE OF CIRCULATION (Centro de circulación): Punto sobre el que gira toda carga del molino.

EQUILIBRIUM SURFACE (Superficie de equilibrio): curva que diferencia la carga ascendente de la descendente.

BULK TOE: Punto de intersección de carga que cae en “cascada” con la carcasa del molino.

IMPACT TOE: Región en la que la carga en “catarata” impacta con la carcasa del molino.

K: Ángulo de reposo de la carga.

El comportamiento del movimiento de la carga del molino depende de un gran número de parámetros: la rotación, la velocidad del molino, la dureza del mineral, el relleno del molino, la longitud del molino, diámetro del molino, la presencia y tipo de elevadores etc. Simplemente cambiando la velocidad del molino produce una dinámica de carga muy diferente, como se ilustra en la **Ilustración 1-2**. (Martins 2011)

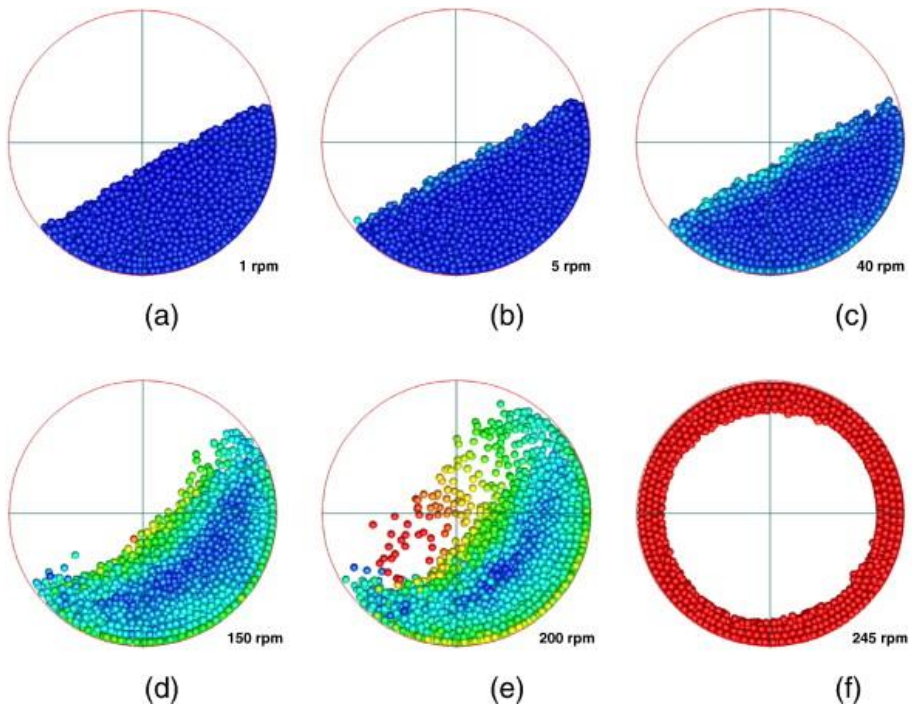


Ilustración 1-2: Patrones de flujo de partículas a diferentes velocidades de rotación que muestran diferentes regímenes de flujo: (a) caída; (b) transición de desplome-rodadura; (c) laminar; (d) cascada; (e), cataratas; y (f) centrifugación. El color representa la velocidad de la partícula. (Yang et al. 2008)

En un estudio numérico basado en el método de elementos discretos (DEM) sobre el flujo de partículas en un tambor giratorio con una amplia gama de velocidades de rotación, se observa una variedad de regímenes de flujo en experimentos de simulación. El análisis de la colisión de partículas indicó que el régimen en cascada tenía una mezcla mucho mejor que los regímenes de caída y rodadura. (Yang et al. 2008)

También la cantidad de material dentro del molino afecta grandemente a la dinámica de la carga. Este efecto se ilustra mejor por el comportamiento de la misma en los dos extremos de relleno. A niveles de llenado muy bajos, la carga permanecerá en el fondo del molino, experimentando pequeñas fuerzas de impacto y de molienda. Si el molino está lleno, sólo es posible un pequeño movimiento local de la carga cualquier otro movimiento es

inhibido por una restricción de empaquetamiento. Esto efectivamente bloquea la carga en su lugar y a este nivel de llenado, actúa como un cuerpo rígido. Típicamente, el molino no funciona bajo estas dos condiciones. A menudo se selecciona un nivel intermedio de llenado de tal manera que los efectos de impacto y de trituración están presentes y se manifiestan a través de la presencia de zonas de impacto y caída, trituración y caída. (Martins 2011).

El nivel o fracción de llenado de la carga, J se define como: la relación entre el volumen de carga, y el volumen del molino.

$$J = \frac{V_{carga} - V_{huecos}}{V_{molino}} \quad \text{Eq. (4)}$$

La relación entre el llenado (J) y la el cociente entre velocidad de rotación (N) relativo a la velocidad crítica (N_c), se muestra en la **Ilustración 1-3** y en ella se indican las regiones de los dos regímenes efectivos para la molienda: cascada y catarata.

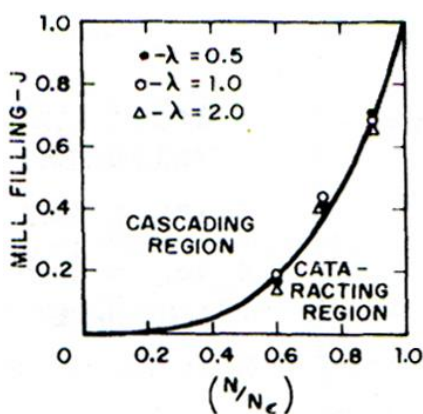


Ilustración 1-3: Regiones de regímenes de molienda en molino de bolas. Fracción de llenado vs velocidad de trabajo en tanto por uno. (Beddow 1980)

1.2.1 Ecuaciones empíricas de la molienda

La eficiencia en la molturación, debido a la dificultad de un análisis fundamental, puede expresarse a través de correlaciones empíricas. Una de tales relaciones es la velocidad de trituración, *Rate of Grinding*, que se define como la cantidad de superficie creada por unidad de tiempo $\frac{ds}{dt}$.

$$rate = \frac{ds}{dt} = A\rho R^{1/2} \frac{d}{r} \quad \text{Eq (5)}$$

En la cual:

A: Constante dependiente del material a moler

ρ : Densidad de los medios de molienda, normalmente **constante**

R: Radio del molino, también **constante**

r: radio de los medios de molienda, **constante** en cada cámara

d: diámetro de las partículas del material a molturar.

La Eq.(5) permite hacer observaciones interesantes. Para molinos de cámara cilíndrica, **R**, es constante; **ρ** , densidad de las bolas, también es constante; por tanto la velocidad de molienda aumenta cuando las bolas son de radio más pequeño. Por supuesto debe haber un límite inferior en dicho radio ya que en su caída las bolas deben tener suficiente energía cinética como para romper las partículas. Esto da lugar en la práctica a la molienda escalonada en la cual, el polvo, una vez alcanzado el tamaño conferido a través de unas bolas de un determinado radio, pasa a otra cámara o compartimento que posee bolas más pequeñas (véase **Ilustración 1-4**). (Evans & Jonghe 2002)

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

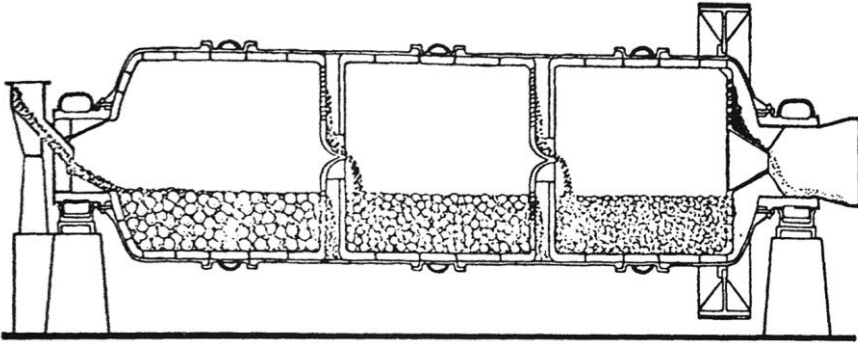


Ilustración 1-4: Sección longitudinal de molino de bolas con tres cámaras. (Beddow 1980)



Ilustración 1-5: Imagen del interior de la segunda cámara del molino industrial de la empresa CEBASA. (Cortesía de Cementos Barrero S.A.)

De la Eq. (5)

$$\frac{dS}{dt} \propto R^{1/2} \frac{d}{r} \quad \text{Eq. (6)}$$

Como **R** y **r** son constantes en un molino dado, se tiene:

$$\frac{dS}{dt} \propto d \quad \text{Eq. (7)}$$

Luego variación en el tiempo de la superficie total es proporcional al tamaño de partícula. Es importante aclarar, que **d** está relacionada con la distribución de tamaños de partícula en un polvo en concreto. A efectos prácticos, se puede considerar **d** como \bar{d} (media) o como **d(0,5)**. En la presente tesis se usará **d(0,5)** que es el tamaño correspondiente al 50% de la fracción de volumen acumulado.

2.-ESTADO DE LA CUESTIÓN

2. ESTADO DE LA CUESTIÓN

2.1 Revisión histórica del empleo de aditivos de molienda del clinker. Repercusión económica.

En 1969, aproximadamente 30 años después de que diera comienzo el uso comercial de aditivos de molienda en la industria del cemento, Schneider (1970) escribe sobre este tema: *Una de las primeras referencias de empleo de aditivos de molienda en la industria de cemento se encuentra en una patente británica de 1930, en la que se alude a la adición de resinas en pequeñas cantidades. El primer aditivo líquido -una mezcla de trietanolamina y sales de calcio solubles de ácidos ligninsulfónicos (marca comercial TDA) se patenta en EE.UU. a partir de 1935. En Alemania, en 1952 se patentó un método para la molienda fina de cemento empleando pez, brea o aceites viejos. A partir de 1954 en la Gran Bretaña y de 1956 en Austria se patenta "la molienda en atmósfera gaseosa con ayuda de materiales que influyen en la superficie". Además, en los años 1960 y 1962 se solicitó la patente para fenol y en 1965 para la solución acuosa de acetato de etanolamina acetilado (marca comercial HEA-2) como aditivo de molienda. Este acetato de amina ha sustituido al TDA desarrollado por el mismo fabricante.*

En 1981 se publica un valioso informe que lleva por título *Comminution and Energy Consumption* escrito por el Committee on Comminution and Energy Consumption del National Research Council (U.S.). Este comité en su informe sitúa el uso comercial de aditivos de molienda en la industria del cemento 40 años antes del mismo describiendo que son usualmente líquidos orgánicos. Los aditivos que se mencionan y que habían demostrado poseer características de ayuda a la molturación de clinker de cemento eran numerosos: aminas, organosiliconas, glicoles, resinas, aceite de bacalao, ácido kójico, negro de carbón, grasa de lana, sulfato de calcio, urea, asfaltenos, etc. (**Ilustración 2-1**)

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

Material Ground	Grinding Aid	Effect	Reference
Cement Clinker	Di- or triethanol- amine (0.1%)	22-29% increase in grinding rate	Grachyan and Tavlinova (1973)
Cement Clinker	Propylene Glycol (0.05%)	10% decrease in energy required	Popovic (1971)
Cement Clinker	Organosilicon (0.01-0.05%)	70% reduction in grinding time	Melnik (1969)
Cement Clinker	Glycol	25-50% increase in production rate	Schneider (1969)

Ilustración 2-1: : Table 4-15 Examples of the effects of grinding aids in dry grinding system (Committee on Comminution and Energy Consumption 1981).

En España los aditivos de molienda bien podrían haber empezado a usarse en algún punto entre 1959 y 1970 debido al boom cementero experimentado por la recuperación económica tras la Guerra Civil Española. Es sabido que en los años 50 ya se usaban aditivos de mejora en las propiedades del hormigón. Ángel Estrada Vega, técnico de una importante empresa de productos químicos para la construcción, escribe para la revista *Arte y cemento* (2006) un artículo técnico donde, a grandes rasgos, ofrece una visión del panorama de los aditivos desde la década de los 80. En él se describe que en esta década las empresas dedicadas a productos químicos de construcción entendieron la importancia de estas sustancias. En aquella época el coste de la energía era bastante menor que en la actualidad y conseguir colocar este tipo de productos como habituales en la molienda, no era fácil. Se reservaban pues, para problemas puntuales de atasco de molino o episodios de recubrimiento de bolas. Con este panorama, el reto de este sector era convencer de su utilidad. Fue un beneficio para el desarrollo de aditivos de molienda que los fabricantes de cemento, siguiendo las directrices de la (RC-75 1975) incluyeran requerimientos superiores de finura, lo que hizo imprescindibles estas sustancias al menos para determinadas clases resistentes.

A finales de los 80 las fábricas cementeras empezaron a acometer mejoras en las instalaciones tales como: uso de prensas de rodillos como premolienda

y separadores de alta eficiencia. Esta modernización eclipsó el resultado de los aditivos, ya que además los nuevos equipos disminuyeron el consumo eléctrico. En 1985 un sólo fabricante de aditivos operaba en el mercado español y el uso de aquel producto repercutía en el precio final entre 75 -100 pts/t (0,45-0,60€/t), repercusión que era bastante alta. Así pues, lo que supuso la aceptación definitiva de los aditivos de molienda fue, la aparición de competidores en el mercado. Actualmente, sustancias con prestaciones equivalentes sitúan su influencia en los costes en torno a los 0,15 –0,20€/t.

Tras el constante crecimiento experimentado hasta 2007, la producción de cemento en España cayó un 23% aproximadamente en 2008, descenso que continuó durante casi 7 años más (**Ilustración 2-2**) debido a la fuerte crisis económica acontecida a nivel mundial y particularmente en España, en gran medida, como consecuencia de la reconocida “burbuja inmobiliaria”. Como resultado de ello el sector de los aditivos de molienda, experimentó un continuo descenso en la demanda de sus productos debido del cambio de filosofía de su utilización por parte de las empresas productoras de cemento, pasando de usarse como productos de altas prestaciones técnicas (mejora de resistencias, modificación de fraguado, etc.) a ser requeridos en muchos casos como meros coadyuvantes de molienda bajo unas condiciones de precio y dosificación lo más bajas posible.

El resultado de este escenario, ha sido que las empresas productoras de cemento han empezado a utilizar aditivos de bajo coste en ocasiones obtenidos como subproductos de procesos industriales que reduzcan al máximo la repercusión de este tipo de sustancias en el coste de fabricación del cemento. De ahí que grandes empresas productoras del sector de los aditivos hayan realizado desde sus departamentos I+D+I investigaciones encaminadas a la obtención de productos formulados en base a una óptima combinación de materias primas, algunas de las cuales obtenidas como subproductos de procesos industriales, que consiguen dotarles de una muy buena relación calidad/precio. (Pérez Velázquez et al. 2009).

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

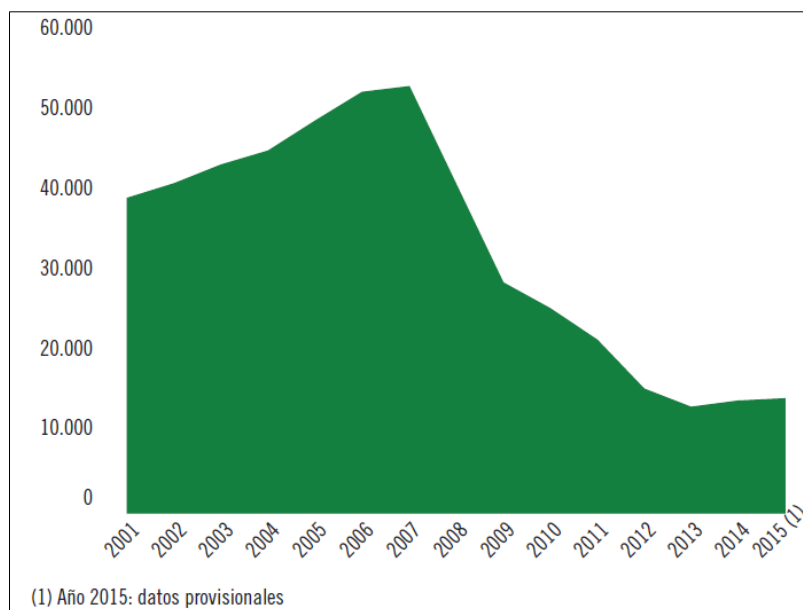


Ilustración 2-2: Evolución de la producción de cemento gris del sector cementero español (miles de t) (Oficemen -Agrupación de fabricantes de cemento de España- 2015)

El mercado mundial de aditivos de molienda movió 2.571,66 millones de euros en 2016, y el crecimiento anual estimado es de 2,09% entre 2011 y 2016. Las empresas que mueven este mercado a nivel mundial son: GCP y KMCO (USA), Sika Corporation (Switzerland), BASF (Germany), Mapei (Italy), Chryso (France), Fosroc (UK), Shandong Hongyi, Tangshan Jidong Cement, Shandong Zhongsen, Xintongling, Shandong Sante, Hongxin, Liaoning Tianbao, Hifer, Dongchang Tianhui, Qixingyan, Xinyang Lingshi, BBMG, KLC (China) (Gen consulting 2016). El chino es el principal mercado en correspondencia con ser el mayor productor y consumidor de cemento en el mundo.

2.2 Revisión bibliográfica de los aditivos empleados en la molienda del cemento y su dosificación.

La **Tabla 2-1** sirve para ilustrar la variedad de compuestos y dosis empleadas en los aditivos destinados a molienda de clinker y recogidos en la bibliografía desde los años 90 hasta la actualidad. Los más empleados son los productos que contienen TEA, TIPA, EG y DEG. Las cantidades de aditivos no suelen exceder el 0.15% en peso de clinker, siendo el 0.05% y el 0.10% las cantidades más habitualmente ensayadas.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

FECHA	TÍTULO	AUTORES	REVISTA	ADITIVOS Y DOSIFICACIONES (% en masa de clinker)			
1991	<i>The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker</i>	Sohoni, S. Sridhar, R. Mandal, G.	Powder Technology, 67 (1991)	TEA	Trietanolamina $C_6H_{15}NO_3$	0.04%	
				DEG	Dietilenglicol $(HO-CH_2-CH_2-OH)_2O$		
				MEG	Monoetilenglicol $(HO-CH_2-CH_2-OH)$		
				DBS	Dodecil benceno sulfurado		
				WSL	Licor residual de sulfito	0.065%	
1999	<i>Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding</i>	Teoreanu, I. Guslicov, G.	Cement and Concrete Research, 29 (1999)	EG	Etilenglicol $(HO-H_2C-CH_2-OH)$	0.03%, 0.05% 0.10%	y
				PG	Propilenglicol $(OH-CH_2-CH_2-CH_2-OH)$		
				PPG	Polipropilenglicol $[OH-(CH_2)_3-O-CH_2-CH_2-CH_2]_n-O-(CH_2)_3-OH]$		
2003	<i>Grinding aids: A study on their mechanism of action.</i>	Bravo, A. Cerulli, T. Giarnetti M. Magistri, M.	11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, (2003)		0.10% H_2O	+ 0.05% H_2O	
				PCAE	Ácido policarboxílico éster		
				DEA	Dietanolamina $CH_3H_{11}NO_2$		
				TEA	Trietanolamina		
				DEG	Dietilenglicol		
				MEG	Monoetilenglicol		
				TIPA	Triisopropanolamina		
				PEA	Poli-etanolamina		
				PEG	Poli-etilenglicol		
				MPG	Monopropilenglicol $(CH_3-CHOH-CH_2-OH)$		
2005	<i>Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement.</i>	Albayrak, Ali T. Yasar, M. Gurkaynak, M. Ali Gurgey, I.	Cement and Concrete Research, 35 (2005)	SO	Aceite de girasol	0.025%, 0.10%, 0.15%, 0.20%, 0.30% 0.50%	
				OA	Ácido oleico		
				SA	Ácido esteárico		
				MA	Ácido mirístico		
				LA	Ácido Láurico		

Tabla 2-1: Resumen bibliográfico relevante sobre el uso de aditivos en la molienda desde 1991, con identificación de los principales aditivos y dosis empleados en la molienda del clinker portland.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

FECHA	TITULO	AUTORES	REVISTA	ADITIVOS Y DOSIFICACIONES (% en peso de clínker)		
2007	<i>Polyol-type compounds as clinker grinding aids: Influence of powder fluidity and on cement hydration.</i>	Morasse, S. Jolicour, C. Sharman J. Tagnit-Hamou, A Slim, F. Page, M.	12th International Congress on the Chemistry of Cement: Montréal, Canada, (2007)	TEA	Trietanolamina	0.075 0.10%
				EG	Etilenglicol	
				DEG	Dietilenglicol	
				TEG	Trietilenglicol	
				PEG	Polietilenglicol	
				12HD	1,2-Hexanodiol	
				12BD	1,2-Butanediol	
				GLY	Glicerol	
				MPdiol	2-methyl -1,3-propanodiol	
				LF2	EG-PG copolímero mezcla.	
				PG	Propilenglicol	
				DPG	Dipropilenglicol	
				TPG	Tripopilenglicol	
				PPG	Polipropilenglicol	
				120D	1,2-Octanodiol	
2009	<i>Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance</i>	M. Katsioti, P.E. Tsakiridis, b. P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. M.	Construction and Building Materials, 23 (2009)	Aditivos comerciales a base de TEA y TIPA.		0.015%
				TEA	Trietanolamina	
				DEA	Dietanolamina	
2009	<i>Comparative interpretation of the effect of Surfactants on grinding portland cement with High proportions of granulated blast furnace Slag</i>	Teoreanu, I. Moanță, A.	UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Series, (2009)	MEA	Monoetanolamina	0.03%, 0.05% 0.10%
2014	<i>Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials</i>	Assaad, J. J. Issa, C. A.	Cement and Concrete Research, 63 (2014)	Aditivos comerciales: • A base de las aminas TIPA y TEA.		0.06% 0.11%, 0.13% 0.14%
				• A base de glicoles EG y MEG (Monoetilenglicol).		

Tabla 2-2: (continuación de tabla 2-1)).

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

2.2.1 Estructura y clasificación de los aditivos de molienda de las referencias bibliográficas.

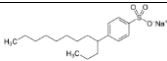
Abreviatura comercial del aditivo	Aditivos	Estructura	Naturaleza orgánica del aditivo
DEG	Dietilenglicol	$(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{O}$	POLIOLES
MEG	Monoetilenglicol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	
EG	Etilenglicol	$\text{HO}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
PG	Propilenglicol	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
PPG	PPG, Polipropilenglicol	$\text{H}-(\text{O}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	
MPG	Monopropilenglicol	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	
DPG	Dipropilenglicol	$(\text{HO}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2)_2\text{O}$	
TEG	Trietilenglicol	$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	
12HD	Hexano-1,2-diol	$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	
12BD	Butano-1,2-diol	$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ CH_3	
GLY	Glicerol	$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_2-$ OH	
MPdiol	2-Metilpropano-1,3-diol	$\text{OH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ OH	
LF2	Etilenglicol/Propilenglicol copolímero	$\text{H}-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{OH} / \text{H}-$ $(\text{O}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2)_n-\text{OH}$	
TPG	Tripropilenglicol	$\text{H}-(\text{O}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	
12OD	Octano-1,2-diol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-$ $(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	
23BD	Butano-2,3-diol	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$	
PPT	Polipropilenglicol triol	$i\text{H}-(\text{O}-\text{CHCH}_2\text{OH}-$ $\text{CH}_2)_n-\text{OH}?$	
DMPD	2,2-dimetil-propano-1,3-diol	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-$ OH	
TEA	Trietanolamina	$(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3\text{N}$	AMINOALCOHOLES
DEA	Dietanolamina	$(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2\text{NH}$	
TIPA	Triisopropanolamina	$(\text{HO}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2)_3\text{N}$	
PEA	Polietanolamina	NO ENCONTRADO	
MEA	Monoetanolamina	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	
PCAE	Ácido policarboxílico	NO ENCONTRADO	ÁCIDOS CARBOXÍLICOS
OA	Ácido oléico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	
SA	Ácido esteárico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	
MA	Ácido mirístico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	
LA	Ácido láurico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	
SO	Aceite de girasol (alto porcentaje de ácido linoléico)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2-\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	COMPUESTOS SULFURADOS
DBS	Dodecil benceno sulfurado		
WSL	Licor residual de sulfito	NO ENCONTRADO	

Tabla 2-3: Clasificación de los aditivos de molienda tratados en la bibliografía de referencia, con indicación de su estructura y abreviatura comercial.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

2.3 Revisión bibliográfica de la metodología aplicada para la evaluación de la eficiencia de los aditivos de molienda.

FECHA	TÍTULO	AUTORES	PUBLICACIÓN	METODOLOGÍA (ENSAYOS Y ANÁLISIS)
1991	<i>The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker</i>	Sohoni, Sridhar, Mandal, G.	S. Powder Technology, 67 (1991)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio de doble cámara con ϕ 500 mm y 280 mm de longitud y contador de consumo eléctrico conectado (mediciones a intervalos de tiempo definidos): 91,10 Kg, ϕ 50, ϕ 40 y ϕ 30 mm. • Superficie específica Blain según IS:4031-1968 (Indian Standards Institution) a muestras obtenidas a intervalos de tiempo definidos.
1999	<i>Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding</i>	Teoreanu, I. Guslicov, G.	Cement and Concrete Research 29 (1999) 9–15	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio con ϕ 520 mm y 510 mm de longitud. Carga de bolas: 26,67 kg, ϕ 65-75 mm 13,32 kg, ϕ 55-65 mm 10,00 kg, ϕ 45-55 mm • Distribución del tamaño de partícula por granulómetro Gonell con chorro de aire. • Consumo de energía (aptitud para la molienda) en molino con contador eléctrico y ϕ 540 mm y 560 mm. * Carga de bolas: 76.90kg, ϕ 65-75 mm 38.55kg, ϕ 55-65 mm 28.85kg, ϕ 45-55 mm • Fluencia: Método propuesto por (Imse 1972). <p>* Cementos diferentes por dosis de aditivo y mediciones a intervalos de tiempo definidos.</p>
2003	<i>Grinding aids: A study on their mechanism of action.</i>	Bravo, A. Cerulli, T. Giarnetti, M. Magistri, M.	11th International Congress on the Chemistry of Cement, Durban, South Africa, (2003)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio tipo Bond Carga de bolas: * 32,5 kg, ϕ 17-40 mm • Superficie específica Blaine • Área superficial BET: Porosímetro COULTER SA 3100. • Tamizado mecánico Alpine • Potencial Z: Analizador de la actividad electroforética por difracción de luz láser COULTER DELSA 440. <p>* Cementos diferentes por dosis de aditivo y mediciones a intervalos de tiempo definidos.</p>

Tabla 2-4: Selección de los métodos usados en la evaluación del comportamiento de los aditivos en principales referencias bibliográficas.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

FECHA	TÍTULO	AUTORES	PUBLICACIÓN	METODOLOGÍA (ENSAYOS Y ANÁLISIS)
	CONTINUACIÓN			
2005	<i>Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement.</i>	Albayrak, Ali T. Yasar, M. Gurkaynak, M. Ali Gurgey, I.	Cement and Concrete Research 35 (2005)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio: Ocupación bolas 17% del volumen de molino. * La velocidad y el tiempo de funcionamiento de molienda fueron 47 rpm, y 45 min. • Superficie específica Blaine: Blaine Star Tipo ZZB / PCMT de acuerdo con ASTM C204. • * Cementos diferentes por dosis de aditivo y mediciones y ensayos a 45 min.
2007	<i>Polyol-type compounds as clinker grinding aids: Influence of powder fluidity and on cement hydration.</i>	Morasae, S. Jolicour, C. Sharman J. Tagnit-Hamou, A Slim, F. Page, M.	12th International Congress on the Chemistry of Cement: Montréal, Canada, (2007)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de alta energía Carga de bolas: 1,375 Kg ø 6,6mm • Fluencia: Tamiz vibratorio de 63µ en función del tiempo. $\frac{P}{P_{\max}} = \frac{bt}{1 + bt} \quad \text{or} \quad \frac{t}{P} = \frac{1}{bP_{\max}} + \frac{t}{P_{\max}}$ P: cantidad de cemento que pasa a través del tamiz en el instante t. Pmax: cantidad máxima que pasa. b: es el índice de fluidez. • Reacciones de hidratación: Registro de calor desprendido de las muestras de pasta de cemento en un calorímetro de isoperibólico.
2009	<i>Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance</i>	M. Katsioti, P.E. Tsakiridis b, P. Giannatos, Z. Tsibouki, J. M.	Construction and Building Materials 23 (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de bolas rotatorio de laboratorio, utilizando bolas de acero hasta superficie específica Blaine de 4000cm2/gr. • Flujo de mortero de acuerdo con ASTM C1437.

Tabla 2-4 (Continuación): Selección de los métodos usados en la evaluación del comportamiento de los aditivos en principales referencias bibliográficas.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

FECHA	TÍTULO	AUTORES	PUBLICACIÓN	METODOLOGÍA (ENSAYOS Y ANÁLISIS)
	CONTINUACIÓN			
2009	<i>Comparative interpretation of the effect of Surfactants on grinding portland cement with High proportions of granulated blast furnace Slag</i>	Teoreanu, Ion Moanță, Adriana	UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science, Series (2009)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio. • Consumo de energía (aptitud para la molienda) en molino con contador eléctrico, para finuras aproximadas: 2500, 3000, 3500, 4000, 4500, 5000 cm²/gr • Blaine: Según tiempo (15', 30'...300') y dosis de aditivo (0.03%, 0.05% y 0.1%).
2014	<i>Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials</i>	Assaad, Joseph J. Issa, Camille A.	Cement and Concrete Research 63, (2014)	<ul style="list-style-type: none"> • Molienda en molino de laboratorio con ø 400 mm y 400 mm de ancho a 50 rpm. Carga de bolas: 80 kg ø 20 mm 44 kg ø 30 mm • Creación de cementos: <ul style="list-style-type: none"> - Blaine fijo: 3460 ± 100 cm²/g - Consumo eléctrico fijo: 42Kw/Ton. • Tamizado mecánico: mallas 106, 90 y 38 µ. • El calor de hidratación según ASTM C186 a 3, 7 y 28 días. • Agua para consistencia normal según ASTM C187. • Inicio y fin de fraguado según ASTM C191. • Flujo del mortero según diámetro promedio de asentamiento desde un cono ASTM C230. • Viscosidad en función del tiempo a 60 rpm.

Tabla 2-4 (Continuación): Selección de los métodos usados en la evaluación del comportamiento de los aditivos en principales referencias bibliográficas.

2.4 Novedades en la comprensión de los mecanismos de acción de los aditivos de molienda

El panorama actual, debido al avance de la tecnología informática, a través de las simulaciones moleculares por ordenador, está dando respuestas y refutando hipótesis en relación al tema del mecanismo de acción de aditivos en la molienda de clinker, como nunca antes se había conseguido. Esta mejor comprensión abre la puerta al diseño de aditivos más eficientes y adecuados a cada caso.

El mejor ejemplo y hasta la fecha el más importante, es la investigación financiada por Sika Technology AG en la Universidad de Akron (EE.UU.) y en cooperación con el Instituto Federal Suizo de Tecnología en Zürich , llevada a cabo por el Dr. Ratan K. Misrha para alcanzar el título de doctor con el trabajo titulado: *Simulation of interfaces in construction materials: tricalcium silicate, gypsum, and organic modifiers* (Mishra 2012) y los subsiguientes artículos relacionados con ella, tales como *Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: Cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules* en 2013 ó *A force field for tricalcium aluminate to characterize surface properties, initial hydration, and organically modified interfaces in atomic resolution* en 2014. Pero de ellos, destacar el artículo *Comprehensive understanding of grinding aids* que publica junto al Doctor Martin Weibel de Sika Technology AG (Zürich/Suiza).

2.4.1 Resumen de *Comprehensive understanding of grinding aids* (Weibel & Mishra 2014).

Debido a su relación con el tema de la presente tesis y de la importancia para las conclusiones de la misma, se extrae un extenso resumen del citado artículo a continuación.

2.4.1.1 Principales factores físicos y químicos durante la molienda.

La primera y segunda leyes físicas de la termodinámica sugieren que todo sistema tiende hacia un estado con la menor energía y el mayor desorden posible. Cuando el cemento molido sin aditivo se adhiere a las bolas del molino y forma agregados entre las partículas, es debido a que esta situación constituye el estado de mínima energía de ese sistema. Por el contrario cuando el cemento se muele con aditivo y no se adhiere a los medios de molienda ni se apelmaza, esta nueva situación es el estado de mínima energía de ese otro sistema. Luego la observación analítica de la molienda debería enfocarse desde un punto de vista energético.

En la fabricación de cemento, se dan procesos químicos irreversibles y reversibles que afectan a las condiciones de molienda.

En primer lugar, el clinker que se introduce en el molino, puede suponerse que no está exento de humedad en su superficie, dadas las condiciones habituales de almacenamiento previo a su utilización. Con ello, una cantidad de agua en superficie se habrá descompuesto por la reacción con el oxígeno presente en el clinker, de forma que iones (OH^-) hidroxilo están presentes en el clinker de manera irreversible lo que va a representar un beneficio en la molienda como se expondrá más adelante. Es decir, el agua es un coadyuvante de molienda aunque débil.

Es segundo lugar, los compuestos orgánicos usados en la molturación siempre se escogen con puntos de ebullición por encima de la temperatura habitual de molienda (80-120 °C) pero en determinadas condiciones de

almacenamiento posterior (por ejemplo a temperaturas cercanas a 50 °C) las moléculas de aditivo podrían desprenderse de la superficie del clinker con lo que el cemento presentaría menos facilidad de manejo o fluencia. Por tanto, la reacción de la mayoría de los aditivos de molienda de clinker, es reversible.

Mecanismos de dispersión del aditivo durante la molienda.

La dispersión de moléculas orgánicas durante la molienda puede ocurrir a través de dos mecanismos básicos: transferencia en fase gaseosa y transferencia por contacto superficial.

En el caso de moléculas poliméricas de alto peso molecular como los PCE (policarbonato éter) la dispersión debe considerarse mediante transferencia de contacto superficial, ya que tienen puntos de ebullición y temperaturas de descomposición significativamente superiores a la de molienda.

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los auxiliares de molienda comerciales tienen puntos de ebullición y temperaturas de descomposición que son significativamente superiores a la temperatura de molienda (por ejemplo, el propilenglicol 188°C, el dietilenglicol (DEG) 245°C y la trietanolamina (TEA) 335°C. Sus presiones de vapor son bajas, pero suficientemente altas como para que la dispersión se produzca a través de mecanismos por transferencia en fase gas y por contacto de superficies. Dichas presiones de vapor dependen del punto de ebullición temperatura y también del sólido que se cubre, en términos relativos, el propilenglicol (188 ° C) se distribuye más fácilmente, el DEG (245 ° C) moderadamente y la TEA (335 ° C) menos a través de la fase gaseosa.

Factores energéticos en la superficie del clinker.

En un sólido los átomos del interior enlazan unos con otros y la resultante de esas fuerzas internas, al ser de sentido opuesto, es cero. No ocurre igual en la superficie, allí no todos los enlaces están satisfechos por lo que en la superficie la energía es distinta de cero. En sólidos se habla de energía superficial y en líquidos de tensión superficial para hacer referencia a dicha

energía. Los líquidos, debido a la movilidad de las moléculas por el tipo de enlace, tenderán a una apariencia exterior que vendrá determinada por el estado de menor energía según el sólido con el que estén en contacto. Si el sólido tiene una baja energía superficial y el líquido una alta tensión superficial, éste último tenderá a formar gotas esféricas que no llegarán a mojar la superficie sólida. Cuando el sólido posee una alta energía superficial (como es el caso del clinker) y el líquido una tensión superficial no tan alta, el líquido mojará la superficie del sólido y bajará la energía superficial de su superficie, quedando además adherido a ella tanto mejor cuanto más energía libere el sistema en la cubrición.

Las partículas de clinker poseen una alta energía superficial que será mayor cuanto menor sea el tamaño de las mismas. La fijación de OH^- en su superficie favorece la reducción de energía ligeramente, pero es con la presencia de aditivos cuando se produce una disminución significativa.

Interacciones entre los auxiliares de molienda y las superficies escindidas del clinker.

Las sustancias con moléculas de polaridad débil interaccionan débilmente con sustancias altamente polares. Las superficies de las partículas de clinker son bastante polares, por tanto los líquidos no polares no son adecuados como coadyuvantes de molienda.

Los aditivos de molienda comerciales consisten en esqueletos de hidrocarburos no polares con grupos funcionales polares. Estos últimos interactúan fácilmente con el clinker. La mayoría de los compuestos activos son alcoholes con grupos hidróxidos polares. La Trietanolamina (TEA) es un trialcohol y el dietilenglicol (DEG) es un 1,2-diol.

Con la ayuda de simulaciones por ordenador se ha podido demostrar que las moléculas siempre giran sus grupos funcionales polares hacia la superficie del clinker. Los grupos alcoholes polares ($-\text{OH}$) compensan parcialmente la polaridad del clinker y los grupos hidrocarbonados no polares lo protegen. Lo cual explica la mejora en la tendencia a formar aglomerados.

Este tipo de simulaciones, junto con los numerosos y exhaustivos ensayos de laboratorio, confirman la idoneidad de los conocidos glicoles y alcanolaminas como aditivos en la molienda del clinker y además saca a la luz la correlación existente entre la estructura molecular y el rendimiento.

Superficies sin y con ayuda de molienda.

Tras la escisión de las partículas los átomos de superficie se reposicionan de acuerdo con la energía mínima y el equilibrio de carga optimizado y dicha superficie se relaja inmediatamente y en presencia habitual de agua (o iones hidróxido). Esto tiene lugar de manera particularmente rápida (en el rango pico-segundos) ya que la transferencia de iones de hidrógeno (movimiento de protones), es uno de los procesos químicos conocidos más rápido (**Ilustración 2-3/a y b**). A través de simulaciones hechas por ordenador se ha sabido que la velocidad de propagación de las fracturas en clinker es extremadamente alta. Los resultados de la simulación muestran que alcanza 11.500 km/h en el mineral alita, que es casi diez veces la velocidad del sonido en el aire. Las velocidades de propagación de los líquidos son sustancialmente más bajas. Debido a que las velocidades de dispersión del líquido son mucho más lentas que las velocidades de propagación de la grieta y la relajación de la superficie y el equilibrio de la carga ocurre rápidamente, se debe asumir que los auxiliares de molienda están adsorbidos siempre, o en gran medida, en superficies neutras.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

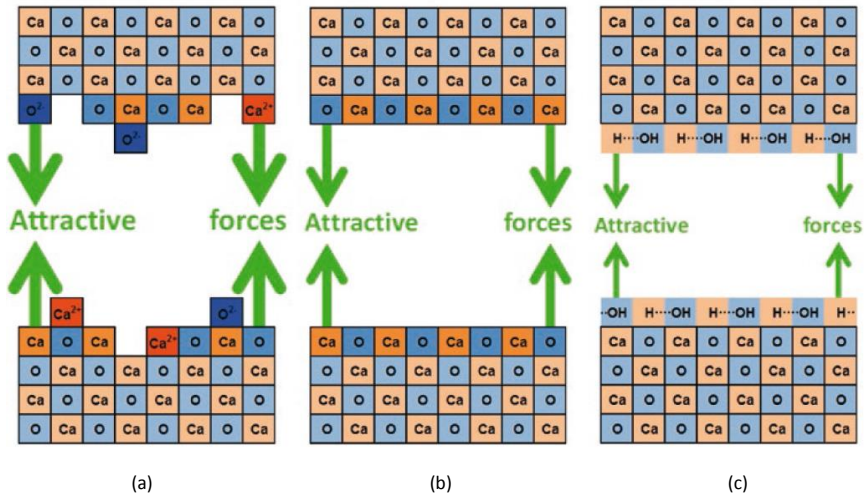


Ilustración 2-3: Óxido de calcio, simulación de (a) fractura energéticamente desfavorable e improbable con cargas parcialmente separadas. (b) Fractura sin agua y ayuda a la molienda. Las superficies formadas se atraen muy fuertemente entre sí. (c) Fractura sólo con agua y sin ayuda a la molienda. Las superficies formadas se atraen fuertemente entre sí. (Weibel & Mishra 2014)

Esta afirmación no ha sido demostrada directamente para el clinker, pero es compatible con todos los compuestos iónicos investigados.

El agua, la glicerina (**Ilustración 2-4/a**), el dietilenglicol (**Ilustración 2-4/b**) y la diisopropanolamina (**Ilustración 2-4/c**) ayudan a la molienda en orden ascendente. El agua se disocia en iones de hidrógeno positivos y iones de hidróxido negativos ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$, ionización del agua), los cuales se posicionan de manera que la polaridad superficial del clinker se reduce (**Ilustración 2-3/c**). Los grupos alcohol (R-OH) reducen aún más la polaridad superficial. Las partes hidrocarbonadas (R , que consisten en CH , CH_2 y CH_3) protegen unas partículas de la polaridad de otras. Las partes hidrocarbonadas de la glicerina son pequeñas, del dietilenglicol moderado y de diisopropanolamina (DIPA) grandes. Cuanto más grandes sean las partes de hidrocarburo, menor será la energía superficial de las partículas de cemento cubiertas y mejor será el efecto de molienda.

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

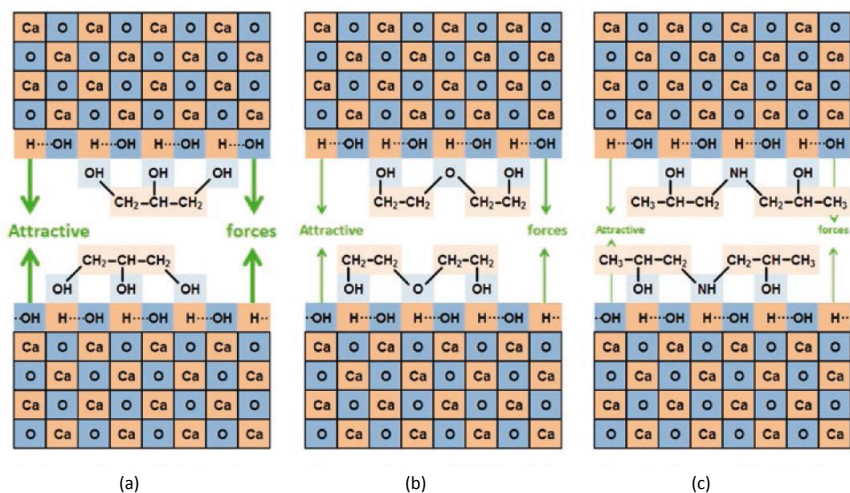


Ilustración 2-4: Óxido de Calcio simulación de (a) fractura con agua y glicerina. Las superficies formadas se atraen moderadamente. (b) Fractura con agua y dietilenglicol (DEG). Las superficies formadas se atraen débilmente. (c) Fractura con agua y diisopropanolamina (DIPA). Las superficies formadas se atraen muy débilmente.

Las fuerzas de atracción entre las partículas de cemento molido así como entre las partículas de cemento y los medios de molienda (bolas de acero, etc.) que, sin el uso de ayudas de molienda conducen a aglomeración y adhesión a los medios de molturación, dependen de la energía superficial.

2.4.2 Modelado molecular (simulación por ordenador).

A partir del modelado molecular se puede proporcionar una visión de valores específicos o tendencias como la energía de adsorción, la energía de aglomeración y el mecanismo de las interacciones moleculares en la superficie.

Energía de adsorción de los auxiliares de molienda en la superficie del C_3S (Silicato tricálcico).

Las energías de adsorción de diversos compuestos orgánicos en la superficie del clínker fueron calculadas con el fin de clarificar si el efecto de la molienda depende de la fuerza de adsorción. Se ha realizado la simulación directa de la cantidad de energía que se libera durante la adsorción de moléculas gaseosas en el C_3S .

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

La secuencia cambia ligeramente dependiendo de las condiciones. A 110 ° C (temperatura de molienda típica) y con la superficie hidroxilada, la TEA se adhiere más débilmente y la glicerina más fuertemente.

Energía de adsorción en C₃S:

TEA < TIPA < MDIPA (Metildietanolamina) < glicerina

Rendimiento de molienda con clinker:

Glicerina < TEA < TIPA < MDIPA

En ensayos de molienda de clinker con cada uno de los aditivos anteriores, los resultados mostraron una secuencia diferente de valores de finura. La glicerina tuvo el efecto más pobre y la metildiisopropanolamina (MDIPA) tuvo el mejor efecto. Por tanto, no hay correlación entre la energía de adsorción y el rendimiento de molienda. El rendimiento de la molienda depende de otras propiedades.

Energía de aglomeración de C₃S y C₃A.

La energía de aglomeración se puede entender como la liberación de energía almacenada cuando dos superficies separadas relajadas paralelas se unen o, igualmente, la energía requerida para separarlas. Se han llevado a cabo simulaciones de superficies de silicato tricálcico secas e hidroxiladas sin y con diversos aditivos en ambos estados, separadas y unidas. La diferencia entre los dos estados de energía calculados es la energía de aglomeración.

La energía de aglomeración se correlaciona a 90 ° C inversamente con el rendimiento de molienda del clinker en los ensayos de laboratorio (Mishra et al. 2013).

Energía de aglomeración:

C₃S> HC (clinker hidroxilado)> HC-glicerina> HC-TEA> HC-TIPA> HC-MDIPA

Rendimiento de la molienda:

Clinker < HC < HC-glicerina< HC-TEA < HC-TIPA < HC-MDIPA

No todas las fases del clinker se comportan igual. En el caso del aluminato tricálcico (C₃A), las energías de aglomeración y su clasificación son parcialmente muy diferentes.

Las molturabilidades fundamentalmente diferentes de las diversas fases del clinker se señalan en *Quality improvers in cement making – State of the art* (Engelsen 2008). Según Engelsen el C₃S es el más fácil de moler, C₃A es intermedio y C₂S y C₄AF son los más difíciles. Las simulaciones por ordenador muestran que la eficacia de los aditivos de molienda depende de la mineralogía, es decir, de los porcentajes de las diferentes fases presentes en el clinker. Esta es una de las razones por las que, dependiendo del cemento, las ayudas de molienda no siempre tienen el mismo efecto. Sabiendo esto, podrían diseñarse aditivos que igualaran la molturabilidad de las distintas fases atendiendo a su composición mineralógica.

2.4.3 Espesor de la capa molecular y efectos de la dosis de aditivo.

Con el modelado molecular se estableció un límite superior de eficacia que se alcanza cuando una monocapa de moléculas orgánicas se encuentra entre las superficies de clinker. Más capas no producen ninguna mejora sustancial, pero tampoco deterioro (Mishra et al. 2013)(Mishra et al. 2014). Por ejemplo, para la glicerina, la distancia entre los planos C₃S altamente polares causados por la monocapa es de 4 Å y la energía de aglomeración cae a la mitad del valor en comparación con las superficies C₃S hidroxiladas. Estos valores se pueden mejorar con aditivos más eficientes.

La dosis requerida de compuesto orgánico es proporcional a la finura del cemento. En simulación por ordenador, para una superficie efectiva de 3000

cm²/gr de Blaine, una monocapa entre las partículas corresponde a una dosificación de aproximadamente 0,015% en peso de glicerina. El área superficial está cubierta sólo al 50%. El doble (0.03%) generaría una doble capa entre partículas en lugar de una monocapa. Las simulaciones se realizaron en planos lisos de C₃S, pero el clinker triturado presenta irregularidades, hendiduras y grietas finas en las que las moléculas orgánicas pueden acumularse. En la práctica, por lo tanto, es necesario aumentar la cantidad añadida para cubrir al menos la mitad de la superficie de clinker.

El efecto de los coadyuvantes de molienda depende del nivel de dosificación. Sin excepción, los ensayos de laboratorio muestran que el rendimiento de la molienda en el intervalo de dosificación más bajo aumenta si la dosis aumenta. En el rango superior la mejora es menos pronunciada (Scheibe et al. 1974) y a niveles muy altos incluso cae por debajo del nivel sin aditivos (Deckers & Stettner 1979). De acuerdo con la literatura, el nivel de adición más favorable se encuentra generalmente, dependiendo de los productos químicos, en 0,01 a 0,1% en peso de compuesto orgánico (Deckers & Stettner 1979). Esto corresponde aproximadamente a la cobertura monomolecular de la superficie sólida (Engelsen 2008; Teoreanu & Guslicov 1999a). Según Deckers y Stettner una dosificación excesiva puede dar lugar a una fuerza de capilaridad en el aditivo lo que llevaría a la formación de agregados y un efecto lubricante mediante el cual el flujo del polvo fuera excesivo. (Deckers & Stettner 1979)

Los niveles de dosificación óptimos y las dosificaciones excesivas dependen de la estructura química de los compuestos añadidos, de los materiales para crear el cemento (clinker y otros como caliza, cenizas, etc.), así como de la finura y del sistema de molienda (tipo y condiciones). Por otro lado, el nivel de adición óptimo desde el aspecto de la rentabilidad se obtiene a partir del aumento específico de la producción y de las condiciones locales, tales como los costes de energía, productos y transporte.

2.4.4 Uso de aditivos de alto peso molecular en la molienda de clínker y sus mecanismos de acción.

Otra de las informaciones que ha desvelado este artículo, está relacionada con el uso de éteres de policarboxilato (PCE) como coadyuvantes de molienda, los cuales ya se han utilizado con gran éxito durante mucho tiempo como aditivos de hormigón por ejemplo en efectos superplastificantes. La ramificación de estas moléculas impide su adsorción plana en toda la superficie del clínker y la separación entre superficies del mismo se da por razones estéricas. La distancia entre dos superficies de clínker es de 9 Å con moléculas de este tipo, es decir, el doble de grande que con la glicerina. Sin embargo todos los ensayos y las simulaciones por ordenador confirman que PCE por sí solo no funciona tan bien como los buenos aditivos. La dosificación debe ser mayor que en los aditivos tradicionales y además, es probable que la velocidad de dispersión sea menor. Los aditivos de molienda comerciales basados en PCE contienen siempre compuestos de bajo peso molecular. Probablemente los primeros contribuyen al éxito de tal formulación debido a sus efectos estéricos y los segundos debido a la dispersión más rápida y mejor durante la molienda.

2.4.5 Funcionamiento de los aditivos de molienda.

Tanto los resultados de pruebas experimentales como las simulaciones de dinámica molecular, confirman las correlaciones que existen entre la estructura molecular de los componentes del aditivo y su eficacia de molienda. Finalmente, este trabajo ha refutado una serie efectos que aparecían como probables en teorías que se venían barajando en la literatura desde hacía años:

- Reducción de la energía de trituración:

La reducción de la resistencia mecánica por compuestos de superficie activa no es verificable (Efecto Rebinder) (Deckers & Stettner 1979)(Scheibe et al. 1974).

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

- Saturación de las cargas superficiales:

No hay evidencia de cantidades significativas de cargas en las superficies de clínker.

- Repulsión electroestática:

En el caso de polvos secos las interacciones electrostáticas (repulsiones y atracciones) deben ser lo más pequeñas posible.

- La fuerza de la adsorción:

La fuerza de adsorción de los compuestos no se correlaciona con el rendimiento de molienda (Mishra et al. 2013).

Sin embargo, otros efectos han sido confirmados:

- Reducción de la polaridad superficial:

Las moléculas de los aditivos de molienda que poseen partes polares y no polares, compensan y reducen la polaridad de las superficies de clínker en una medida considerable.

- Reducción de la energía superficial:

En paralelo con la polaridad también hay una reducción en la energía superficial.

- Reducción de la energía de aglomeración:

La energía de aglomeración se correlaciona inversamente con el rendimiento de la molienda. Cuanto más bajas son las fuerzas de atracción entre dos superficies, menos y más pequeños se forman los aglomerados y más eficiente es la disminución de tamaños. Este es el principal modo de acción de los aditivos de molienda (Scheibe et al. 1974; Sohoni et al. 1991).

- Efectos estéricos:

Compuestos que contienen moléculas de alto peso molecular como PCE, reducen la aglomeración durante la molienda a través de su conformación espacial (efectos estéricos).

- Vías de dispersión por contacto y en fase gaseosa:

Presumiblemente, la dispersión de contacto es el mecanismo de transferencia más importante para todos los auxiliares de molienda comunes, aunque sea más lenta. En molinos cerrados, muchos compuestos con puntos de ebullición por debajo de la temperatura de molienda que no se utilizan debido a su volatilidad tienen un buen rendimiento. Productos tradicionales (por ejemplo, DEG y TEA) tienen presiones de vapor que son suficientes para cierto grado de transferencia de fase gaseosa.

- Solubilidad en agua:

La mayoría de los aditivos comerciales de molienda contienen agua por razones técnicas y económicas. El agua aumenta la seguridad (punto de inflamación más alto) y es en sí misma una ayuda de molienda débil. También ayuda a la dispersión rápida y uniforme de los compuestos orgánicos.

- Efectos sinérgicos de las mezclas de aditivos:

Existen mezclas de carácter técnico, de interés económico o de interés combinado.

Se deja clara la importancia de que los mecanismos físico-químicos en las superficie del clínker durante la molienda están dirigidos a reducir sus altas energías superficiales y polaridad; que los mejores aditivos están formados por moléculas con parte polar y no polar y que su estructura influye en el rendimiento de la molienda debido a su disposición en la superficie del clínker; que la dosis mínima de aditivo es la necesaria para crear una

CAPÍTULO 2: ESTADO DE LA CUESTIÓN

monocapa en las superficies del mismo; que ésta cantidad depende de la superficie específica que se desea alcanzar en el cemento; que través de una hábil combinación de compuestos, no sólo se puede optimizar el rendimiento de la molienda sino también ajustar muchas otras propiedades, como la fluidez del polvo, el desarrollo inicial y final de la resistencia y la trabajabilidad del mortero y hormigón.

3.- JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

3. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Tal como se ha comentado en la introducción, la presente tesis se ha realizado en un marco de colaboración con la empresa cementera Cementos Barrero S.A.. Tras años de experiencia en el empleo de aditivos comerciales, CEBASA utiliza un subproducto de proceso industrial a base de glicerina, en la molienda de sus cementos. Encontrar aditivos alternativos que pudieran representar alguna mejora en las prestaciones respecto al actual, fue la propuesta de la gerencia de la empresa como investigación de gran interés para la misma. Con esta premisa, nace la presente tesis en la que se han propuesto los siguientes objetivos:

- Hacer una selección de alcoholes alifáticos con distinta longitud de cadena, número de OH y posición de los mismos que estableciera cuales podían ser candidatos adecuados para la evaluación experimental.
- Una vez seleccionada la familia de alcoholes alifáticos como coadyuvantes de la molienda, realizar un seguimiento de su eficacia mediante la determinación de parámetros granulométricos y la cuantificación del consumo eléctrico durante la misma, seleccionando los más efectivos y su dosificación óptima
- Evaluar propiedades tecnológicas (prescripciones físicas, mecánicas) de los cementos obtenidos con los aditivos seleccionados, aplicando normativa de obligado cumplimiento u otras recomendaciones en su caso.

4.- MATERIALES

4. MATERIALES.

Las materiales que se han utilizado para la realización de los ensayos han sido: clínker comercial español procedente de la empresa Cementos Portland Valderrivas S.A. y los polioles (con calidad analítica) añadidos al mismo durante la molienda. Además de éstos, para la obtención de morteros para los ensayos tecnológicos (apartado 5.4) se han empleado yeso como regulador de fraguado, arena normalizada y agua -destilada o desionizada- según se recoge en la norma UNE-EN-196-1:2005.

4.1 Clínker.

Todos los ensayos, se ha realizado con clínker SR (resistente a sulfatos). Este tipo de clínker, debe poseer un bajo contenido en C_3A (aluminato tricálcico) \leq del 5,0 % y la suma de los porcentajes de $C_3A\% + C_4AF\%$ (ferrito aluminato tetracálcico) \leq 22,0% (RC-08 2008).

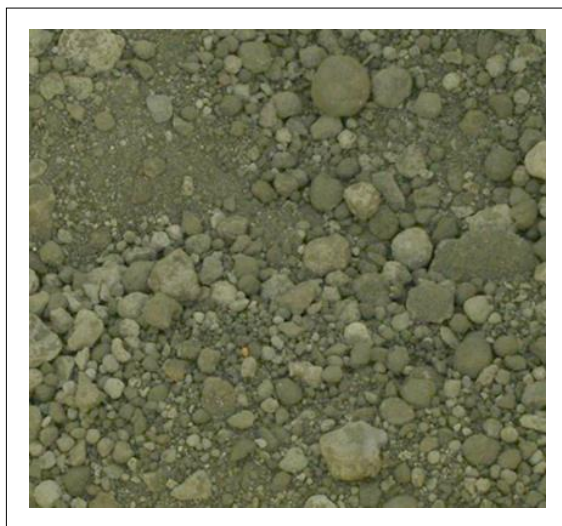


Ilustración 4-1: Imagen del clínker en “rama”.

CAPÍTULO 4: MATERIALES

4.2 Aditivos.

La **Tabla 4-1** y la **Tabla 4-2** muestran los aditivos utilizados en el estudio así como su estructura y características físico-químicas.

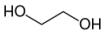

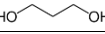
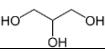


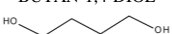

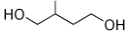
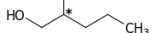
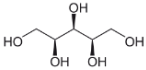
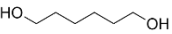
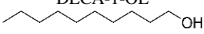
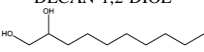
Núm de carbonos	Núm de OH	Aditivo	Fórmula	Intervalo/ Punto ebullición	Peso molecular g/mol	Aspecto
2 C	2 OH	 ETILENGLICOL	C ₂ H ₆ O ₂	196 - 198 °C	62,07	Líquido
3 C	2 OH	 PROPAN-1,2-DIOL	C ₃ H ₈ O ₂	187 °C	76,09	Líquido
		PROPAN-1,3-DIOL 	C ₃ H ₈ O ₂	214 °C	76,09	Líquido viscoso
	3 OH	GLICERINA 	C ₃ H ₈ O ₃	290°C	92,09	Líquido viscoso
4 C	2 OH	BUTAN-1,2-DIOL 	C ₄ H ₁₀ O ₂	194°C	90,12	Líquido
		BUTAN-1,3-DIOL 	C ₄ H ₁₀ O ₂	209°C		Líquido
		BUTAN-1,4-DIOL 	C ₄ H ₁₀ O ₂	230 °C		Líquido
		BUTAN-2,3-DIOL 	C ₄ H ₁₀ O ₂	180-182 °C		Líquido
	3 OH	BUTAN-1,2,4-TRIOL 	C ₄ H ₁₀ O ₃	190 °C	106,12	Líquido viscoso
5 C	2OH	PENTAN-1,2-DIOL 	C ₅ H ₁₂ O ₂	206 °C	104,15	Líquido viscoso
	5OH	XILITOL 	C ₅ H ₁₂ O ₅	216 °C	152,15	Sólido
6 C	2 OH	1,6 HEXANODIOL 	C ₆ H ₁₄ O ₂	253-260°C	118,17	Sólido
10 C	1OH	DECA-1-OL 	C ₁₀ H ₂₂ O	220-235 °C	158,28	Líquido
		DECAN-1,2-DIOL 	C ₁₀ H ₂₂ O ₂	255 °C	174,28	Sólido

Tabla 4-1: Estructura y propiedades físico-químicas de los aditivos estudiados.

CAPÍTULO 4: MATERIALES

Núm de carbonos	Núm de oh	Aditivo	Densidad gr/cm3 a 20°C	Viscosidad mpa.s 20°C	Solubilidad en agua
2 C	2 OH	Etilenglicol	1,12	21	Soluble
3 C	2 OH	Propan-1,2-diol	1,04	45	Soluble
		Propan-1,3-odiol	1,06	52,7	Soluble
	3 OH	Glicerina	1,26	1412	Soluble
4 C	2 OH	Butan-1,2-diol	1,00	23	Soluble
		Butan-1,3-diol	1,01	131,8	Soluble
		Butan-1,4-diol	1,02	83,5	Soluble
		Butan-2,3-diol	1,00	44,68 (25 °C)	Soluble
	3 OH	Butan-1,2,4-triol	1,19	18,66	-
5 C	2 OH	Pentan-1,2-odiol	0,97	-	-
	5 OH	Xilitol (Petan-1,2,3,4,5-pentol)	1,52	-	0,1 g/ml
6 C	2 OH	Hexan-1,6-diol	1,12	30	5.000 g/l a 20 °C
10 C	10 OH	Decan-1-ol	0,80	14,1	0,037 g/l a 25 °C
		Decan-1,2-diol	0,95 (Chemicalland 21 n.d.)	-	0,5% soluble (Chemicalland 21 n.d.)

Tabla 4-2: Estructura y propiedades físico-químicas de los aditivos estudiados.

5.- METODOLOGÍA

5. METODOLOGÍA

La **Tabla 5-1** muestra el esquema metodológico de la sección experimental que se desarrolla a continuación.

ESQUEMA METODOLOGÍA	
SELECCIÓN DE ADITIVOS	<ul style="list-style-type: none"> ○ Número de carbonos ○ Número de OH ○ Posición de OH ○ Puntos de ebullición ○ Peligro físico ○ Peligro para la salud ○ Disponibilidad comercial ○ Precio
CARACTERIZACIÓN DEL CLÍNKER	<ul style="list-style-type: none"> ○ Difracción de rayos X (DRX) ○ Cuantificación de las fases del clínker por Rietveld ○ Cálculo de la composición potencial del clínker portland (según UNE 196-2: 2014 y UNE 80304:2006)
MOLIENDA DEL CLÍNKER	<ul style="list-style-type: none"> ○ Operaciones previas a la molienda <ul style="list-style-type: none"> ● Tratamiento realizado al clínker. ● Preparación del molino. ○ Molturación. <ul style="list-style-type: none"> ● Primera etapa <ul style="list-style-type: none"> □ Granulometría cada 1000 V hasta 7000 V □ Medición del consumo eléctrico de la molienda. ● Segunda etapa <ul style="list-style-type: none"> □ Granulometría a un número de vueltas (V) en función de R45 μm de 6-8 % (serie 45) □ Granulometría a 7000 V (serie 7M) □ Incorporación 5% de yeso □ 300 V para mezclar yeso
ENSAYOS TECNOLÓGICOS	<ul style="list-style-type: none"> ● Tiempos de fraguado (UNE-EN 196-3:2005). <ul style="list-style-type: none"> □ Determinación de los tiempos de fraguado. ● Determinación de resistencias mecánicas (UNE-EN 196-1:2005)

Tabla 5-1: Esquema de la metodología seguida para la evaluación de una serie de alcoholes alifáticos como coadyuvantes en la molienda de clínker portland.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

5.1 Selección de aditivos

Antes de dar comienzo a la sección experimental propiamente dicha, y teniendo en cuenta que el objetivo era analizar el comportamiento y/o aptitud de polioles alifáticos de una serie homogénea como coadyuvantes de molienda, se realizó una primera propuesta de sustancias a estudiar. La idea era experimentar desde los alcoholes más simples (1C y 1OH del metanol) e ir aumentando la cadena de carbonos hasta llegar a 10, con todas las variaciones posibles en cuanto a número y posición de OH:

$\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$	METANOL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	ETANOL
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	ETAN-1,2-DIOL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	PROPAN-1-OL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	PROPAN-1,2-DIOL
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	PROPAN-1,3-DIOL
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	GLICEROL
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1-OL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1,2-DIOL
$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1,3-DIOL
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1,4-DIOL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-2,3-DIOL
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1,2,3-TRIOL
$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$	BUTAN-1,2,3,4-TRETOL
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	PENTAN-1-OL
⋮	⋮

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Este planteamiento, presentaba una lista demasiado extensa de productos aspirantes. Lo siguiente fue aplicar una serie de filtros a esta primera lista y determinar cuáles eran apropiados para el estudio. Estos filtros fueron:

Puntos de ebullición: según la bibliografía la temperatura más alta que se alcanza en la molienda es 120°C (Bravo et al. 2003; Weibel & Mishra 2014), así que la temperatura de ebullición debería estar por encima.

Peligro físico: entendiendo por tal, que la sustancia fuese explosiva, inflamable, corrosiva, comburente, etc. Para realizar este filtrado se ha buscado en la ficha de datos de seguridad (FDS) los siguientes pictogramas:



Peligro para la salud: que presentara alguna propiedad irritante, nociva, tóxica, etc. Para realizar este filtrado se ha buscado en la ficha de datos de seguridad (FDS) los siguientes pictogramas:



Disponibilidad comercial: que pudiesen ser adquiridas para el estudio en laboratorio que pudiesen en cantidades suficientes (de 2,5 a 20 gramos) que eran las correspondientes a dosificaciones situadas entre 0,125% -1% para 2 kg de clínker.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Precio: que su precio no fuese desorbitado, aunque también se consideró que el precio de los reactivos para laboratorio de alta pureza no es el mismo que el del producto industrial.

La lista final de estudiados y excluidos se presenta en la **Tabla 5-2**

Núm de carbonos	Núm de OH	Aditivos Estudiados	Punto/ intervalo ebullición	Aditivos Excluidos	Motivos exclusión
1-6 C	1 OH				Presentan algún peligro físico y/o humano
2 C	2 OH	ETILENGLICOL	196 - 198 °C		
3 C	2 OH	PROPAN-1,2-DIOL	187 °C		
		PROPAN-1,3-DIOL	214 °C		
	3 OH	GLICERINA	290°C		
4 C	2OH	BUTAN-1,2-DIOL	194°C		
		BUTAN-1,3-DIOL	209°C		
		BUTAN-1,4-DIOL	230 °C		
		BUTAN-2,3-DIOL	180-182 °C		
	3 OH			BUTAN-1,2,3 - TRIOL	Irritante y p. Ebullición: 140-142°C
		BUTAN-1,2,4- TRIOL	190 °C		
				BUTAN-1,3,4 - TRIOL	No disponibilidad comercial
	4 OH			BUTAN - 1,2,3,4 - TETROL (TREITOL)	Irritante

Tabla 5-2: Alcoholes alifáticos propuestos como aditivos de molienda. Estudiados y excluidos.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Núm de carbonos	Núm de OH	Aditivos Estudiados	Punto/ intervalo ebullición	Aditivos Excluidos	Motivos exclusión
5 C	2 OH	PENTAN-1,2 -DIOL	206 °C		
				PENTAN-1,4 - DIOL	P. Ebullición: 72-73°c
				PENTAN-1,5 - DIOL	Precio
				PENTAN-2,4 - DIOL	Precio
	5 OH	XILITOL	216 °C		
	RESTO			RESTO PENTANOLES	No disponibilidad comercial
6 C	2 OH			HEXAN-1,2 - DIOL	Tóxicos y/o irritantes
				HEXAN-1,5- DIOL	
				HEXAN-2,5- DIOL	
		HEXAN-1,6-DIOL	253-260°C		
	RESTO			RESTO HEXANOLES	No disponibilidad comercial
7C/8C/9C	1 OH				Peligro humano leve
7C/8C/9C	RESTO				Precio y/o no disponibilidad comercial
10 C	1 OH	DECAN-1-OL	220-235 °C		Peligro humano leve
	2 OH	DECAN-1,2-DIOL	255 °C		
	RESTO			RESTO DECANOLES	No disponibilidad comercial

Tabla 5-2 (continuación): Alcoholes alifáticos propuestos como aditivos de molienda. Estudiados y excluidos.

5.2 Caracterización del clínker

5.2.1 Difracción de rayos X (DRX)

Difractómetro de polvo $\theta:\theta$ marca Bruker (modelo D8 Advance A25) de anticátodo de Cu, juego de rendijas incidentes variable o fijas, rendijas soller, filtro de Ni en el haz difractado, detector lineal, opción de giro de la muestras durante el análisis e intercambiador de muestras automático de 90 posiciones.

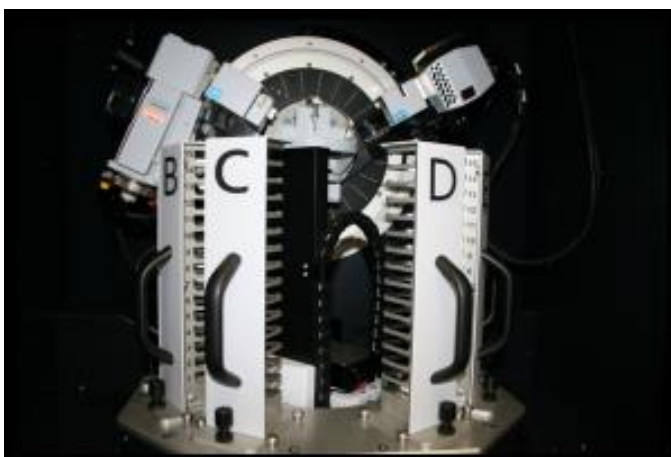


Ilustración 5-1: Difractómetro D8 Advance A25 (D8I-90)

Tratamiento de las muestras:

Se extrajeron, mediante la técnica del cuarteo, tres alícuotas de cada muestra. Con cada una de ellas, se procedió al montaje sobre portamuestras circulares abiertos siguiendo el Procedimiento Normalizado de Trabajo PNT-05 del Laboratorio, para disminuir los efectos de orientación preferente de las partículas.

La **Tabla 5-3** presenta las condiciones de medida del difractómetro.

Equipo:	D8 advance a25 (d8i-90)	Detector:	Detector lineal lynxeye de Bruker
Marca:	Bruker	Ángulo inicial:	10,00° 2 θ
Tubo de rayos x:	Cobre, $\lambda_1 = 1,5406 \text{ \AA}$; $\lambda_2 = 1,5444 \text{ \AA}$ excitación a 40 kv y 30 ma	Ángulo final:	120,00° 2 θ
Óptica y rendijas:	Bragg bentano con configuración $\theta:\theta$	Incremento ángulo:	0,015° 2 θ
Haz incidente:	Rendija de 0,5°, filtro de níquel	Tiempo de medida:	0,5 s/0,015° 2 θ

Tabla 5-3: Condiciones de medida equipo de difracción, para la caracterización del clínker usado.

5.2.2 Cuantificación de las fases del clínker por Rietveld

El método consiste, en ajustar al difractograma experimental, el calculado y la línea base. Cada punto (2θ) es un dato observado. Durante el refinamiento, los parámetros atómicos y los globales, se refinan en un procedimiento de mínimos cuadrados no lineales hasta que el difractograma calculado, consiga el mejor ajuste.

Los resultados obtenidos a partir de este método, han sido realizados en el CITIUS por técnicos especializados de los Servicios Generales de Investigación de la Universidad de Sevilla empleando el software Topas V5 de Bruker AXS.

5.2.3 Cálculo de la composición potencial del clínker portland (según UNE-EN 196-2:2014 y UNE 80304:2006)

Para el cálculo de la composición del clínker según las UNE 80304-1 y UNE 80304-2, es necesario conocer el contenido químico de los componentes mayoritarios expresado en óxidos. Para ello se realiza un análisis químico por fluorescencia de rayos X según lo establecido en la UNE 196-2:2014. El aparato utilizado ha sido un espectrómetro de fluorescencia de rayos X (XRF) Zentium de la marca Panalytical. (**Ilustración 5-2**)



Ilustración 5-2: Espectrómetro de fluorescenciasde rayos X (XRF) Zentium de Panalytical.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Esta norma UNE presenta las ecuaciones necesarias para el cálculo estimativo de los contenidos de silicato tricálcico (C_3S), silicato bicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A) y Ferrito-aluminato tetracálcico (C_4AF) requeridos por las normas UNE 80303-1 y UNE 80303-2 en las que se establecen las especificaciones de los cementos resistentes a los sulfatos y al agua de mar, donde los contenidos de C_3A y de la suma de C_3A y C_4AF del clínker de dichos cementos están limitados. Este cálculo es una aproximación aceptable a la composición verdadera.

El clínker utilizado en el estudio presentaba un relación: óxido de aluminio/óxido de hierro (A/F) <0.64 y para este caso, se han utilizado las siguientes ecuaciones establecidas en la norma:

$$C_3S\% = 4,0710 C\% - (7,600 S\% + 4,479 A\% + 2,859 F\%)$$

$$C_2S\% = 2,867 S\% - 0,7544 C_3S\%$$

$$C_3A\% = 0$$

$$C_4AF\% = 4,766 A\%$$

$$C_2F\% = 1,702 F\% - 2,665 A\%$$

$$C_4AF + C_2F \text{ (o } C_6AF_2) \% = 2,100 A\% + 1,702 F\%$$

5.3 Elaboración de los cementos

5.3.1 Operaciones previas a la molienda

Tratamiento realizado al clínker, previo a la molienda.

El clínker utilizado en el estudio, procedente de la empresa Cementos Portland Valderrivas S.A. en Sevilla, fue triturado y tamizado previamente a su molturación. El procedimiento llevado a cabo con el material proveniente del silo (clínker en “rama”) ha consistido en una primera reducción de tamaño de partícula con una quebrantadora de mandíbulas (**Ilustración 5-3**). El material así triturado, se tamizó a continuación para que sus partículas poseyeran tamaños inferiores a 1mm. El clínker que iba a ser molturado en cada ocasión, permanecía en la estufa a 100°C por un periodo no inferior a 24h para retirar la humedad superficial, pero no el agua combinada químicamente en la superficie.

Alrededor de 200 kg netos de clínker han sido utilizados en los experimentos de este estudio.



Ilustración 5-3: Quebrantadora de mandíbulas de laboratorio de CEBASA.

Preparación del molino.

Las moliendas se han realizado “en caliente” es decir, intentando simular la temperatura que se alcanza en la molienda industrial que oscila entre los 90-120°C (Weibel & Mishra 2014), lo que llevó a preparar el molino para ello antes de comenzar los procesos de molienda. La carcasa externa protectora del molino, fue forrada con una manta térmica adhesiva y se ideó un sistema de calefacción que ha consistido en la colocación de un radiador en la parte inferior (**Ilustración 5-4**) situado en un carro metálico con ruedas para facilitar la entrada y salida de la zona del molino. La temperatura se controló con un termómetro por infrarrojos de longitud de onda 630-670nm, mediante medidas en la carcasa metálica del molino, de forma que no se superara una temperatura de aproximadamente 110°C. (**Ilustración 5-5**)



Ilustración 5-4: A la izquierda, imagen del molino sin forrar. A la derecha, imagen del molino forrado y con radiador a falta de colocación de tapa superior forrada.



Ilustración 5-5: Imagen del control de temperatura del molino.

Prácticamente la totalidad de los estudios del comportamiento de determinados aditivos para la ayuda en la molienda de cementos, se realiza en primera instancia a escala de laboratorio y finalmente serán las pruebas de molienda industrial las que sacarán a la luz la últimas conclusiones sobre el uso de aditivos en la misma. En la **Tabla 5-5** se resumen las condiciones específicas de la molienda industrial de CEBASA y las de la propia tesis realizadas en el laboratorio de empresa.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA



MOLINO DE LABORATORIO			
	Tamaño molino	Ø 305 mm 305 mm de longitud.	
	Carga bolas de acero	38mm: 5009.4 g (25%) 32mm: 5003.6 g (25%) 22mm: 5001.9 g (25%) 19mm: 5001.3 g (25%)	
	Revoluciones por minuto	70 r.p.m.(teóricas) 75 r.p.m. (experimental)	
	Potencia instalada	0.75 Kw.	
	Movimentación	Motorreductor 220/380 V. 50 Hz, - 0.75 Kw	
	Cojinetes	Doble hilera de rodillos	
MOLIENDA EN CALIENTE			
Temperatura alimentación		Precalentamiento a 100°C-110°C	
Temperatura durante molienda		110°C aprox.	
Temperatura mínima durante molienda		80 °C aprox.	

Tabla 5-4: Características del molino de laboratorio y condiciones de temperatura de molienda.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

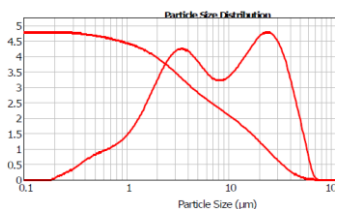
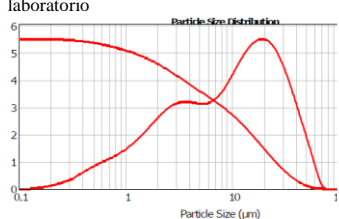
	MOLIENDA INDUSTRIAL	MOLIENDA EN LABORATORIO
Tamaño molino	<ul style="list-style-type: none"> • Ø 4,6 m • 14.0 m longitud útil entre las dos cámaras 	<ul style="list-style-type: none"> • Ø 305 mm • 305 mm de longitud.
Carga	<p>Cámara 1:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ 90mm: 25% ▪ 80mm: 35% ▪ 70mm: 25% ▪ 60mm: 15% <p>Cámara 2:</p> <ul style="list-style-type: none"> ▪ Ø 25mm: 40% ▪ Ø 20mm: 40% ▪ Ø 15mm: 20% <p>250 Ton (Cámara 1+ Cámara 2)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 38mm: 5009.4g (25%) ▪ 32mm: 5003.6 g (25%) ▪ 22mm: 5001.9g (25%) ▪ 19mm: 5001.3g (25%)
Temperatura alimentación	Temperatura ambiente	Precalentamiento a 100°C-110°C
T máxima durante molienda	110 °C aprox. (120°C es T crítica)	Sin precalentamiento: 60 °C aprox. Con precalentamiento: 110°C aprox.
T salida del cemento	105 °C -110°C aprox.	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Sin precalentamiento: 60 °C aprox ▪ Con precalentamiento: 80 °C aprox. Sin paradas. ▪ 100°C-105°C Con paradas (calentamientos intermedios)
Tipo de molienda	En continuo, recirculado de gruesos a través de separador dinámico de alta eficacia	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Parada cada 1000 V y extracción de muestra. ▪ Continua durante 7000 V.
Curvas granulométricas	<p>Ejemplo de curva de cemento de producción</p> 	<p>Ejemplo de curva de cemento obtenido en laboratorio</p> 
	Diferencias muy apreciables en los contenidos de partículas de tamaño 1-10µm	

Tabla 5-5: Comparativa entre condiciones de molienda industrial y molienda en laboratorio

Aunque desde el departamento de ingeniería de la empresa, se haya intentado simular con la carga de las bolas del molino de laboratorio, la carga del molino industrial; aunque se haya precalentado el molino y se haya realizado un mantenimiento de la temperatura para simular la molienda en fábrica, las propias curvas granulométricas, de cualquier cemento de su producción comparada con cualquier cemento de laboratorio, presentarán diferencias de distribución. Cuando lo que se trata es de estudiar el comportamiento del aditivo, todos los resultados obtenidos en el laboratorio son comparables entre ellos y dichos resultados determinan las primeras condiciones de molienda en el molino industrial.

5.3.2 Molturación.

Las moliendas se llevaron a cabo en un molino de bolas M-300 “tipo Bond” constituido por un cuerpo cilíndrico que gira alrededor de un eje horizontal. En el interior del tambor se colocó una carga de bolas esféricas de acero. La Tabla 5-4 muestra las características del molino y así como una imagen del mismo.

Primera etapa

En una primera etapa de experimentación, en la que se pretendía estudiar la evolución de los resultados granulométricos del polvo molturado con la adición de los alcoholes propuestos (**Tabla 5.2**) se realizaron un total de 60 moliendas diferentes. Cada una de ellas contenía 2 kg de clínker y la molturación se mantuvo durante 7000V -vueltas de molino (aproximadamente 93 minutos) con paradas cada 1000V para sacar una muestra, controlar la temperatura y medir con el granulómetro. Este número de vueltas fue elegido así por la experiencia de años en los ensayos en el molino de laboratorio realizados por CEBASA. De forma que un cemento con un buen aditivo, debería alcanzar una finura aceptable en ese tiempo de molienda.

El primer cemento, que ha sido el de referencia, se obtuvo sin adición de coadyuvante de molienda. El resto de cementos han sido realizados a partir

de la molturación de clinker más un tanto por ciento de aditivo. Se eligieron porcentajes de alcoholes para su evaluación que no superaran lo prescrito en la instrucción RC-08⁶, que limita al 1%⁷ en masa del cemento el uso de aditivos de este tipo. Dichos porcentajes fueron: 0,125%, 0,25%, 0,50%, y 1,00%, si bien en la bibliografía consultada se utilizan valores comprendidos entre 0,03% y 0,12% (véase apartado 2.2), se decidió comenzar por 0,125% y a continuación doblar la cantidad para verificar si el aumento daba como resultado una finura mayor o menor. Se comprobó que en los alcoholes de cadena de 2 a 5 carbonos, el añadir más cantidad de aditivo mejoraba la finura, por tanto se fueron doblando las cantidades hasta llegar al límite que establece la norma (1%). Las sustancias de mayor peso molecular, se añadieron también a 0,0625% por su tendencia a mejorar la finura del cemento a menor cantidad de aditivo y era razonable descubrir el intervalo en el que se encontraría la máxima finura con la mínima cantidad del mismo. El alcohol ensayado y el porcentaje añadido, se presentan en la

¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..
--

⁶ La RC-08, era la instrucción de obligado cumplimiento vigente durante la realización de los experimentos de este estudio.

⁷ Este porcentaje se mantiene en la RC-16, instrucción vigente actualmente.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

ADITIVO	% PESO DEL CLÍNKER					NÚM VUELTAS
ETILENGLICOL	0,125	0,25	0,50	1,00		7000 v con extracción de muestras cada 1000 v
I,2 PROPAN-1,2-DIOL						
I,3 PROPAN-1,2-DIOL						
GLICERINA						
BUTAN-1,2-DIOL						
BUTAN-1,3-DIOL						
BUTAN-1,4-DIOL						
BUTAN-2,3-DIOL						
BUTANO-1,2,4-TRIOL						
PENTAN-1,2-DIOL						
XILITOL	0,0625	0,25	0,50	1,00	0,125	
HEXAN-1,6-DIOL						
DECAN-1-OL						
DECAN-1,2-DIOL						

Tabla 5-6: Aditivos, porcentajes y número de vueltas, de los ensayos de la primera etapa

Segunda etapa

Una vez obtenidos los resultados granulométricos y energías de la primera etapa, se realiza una segunda tanda de moliendas, en dos series, donde se utilizan unos aditivos seleccionados en función a unos criterios de eficiencia y estructura y un porcentaje de los mismos teniendo en cuenta que CEBASA añade habitualmente 0,13% de su actual aditivo basado en glicerina a la molienda industrial y que el porcentaje 0,12% es una de las cantidades que aparecen en la bibliografía usadas en algunos alcoholes (Assaad & Issa 2014) . Los cementos de la primera serie se molturaron con los aditivos y el porcentaje seleccionado, hasta presentar un porcentaje de retención a 45µm entre un 6-8%, con el objeto de que poseyeran una característica común. La segunda serie de cementos se molturó con los mismos aditivos y porcentaje de la serie anterior hasta 7000V. Una vez molturados los cementos, se efectuaron otros ensayos descritos en los apartados 5.4 y 5.6. Los cementos estudiados en esta segunda etapa se presentan en la ;Error! No se encuentra el origen de la referencia..

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

La **Ilustración 5-6** muestra una imagen del clínker tamizado (según se describe en el apartado 5.3.1) una vez añadido el aditivo y listo para empezar la molienda.

MUESTRA	ADITIVO	DOSIFICACIÓN	Nº VUELTAS
		% PESO DEL CLÍNKER	
BLANCO	-----	-----	7000
ETGLY-0,125%	ETILENGLICOL	0,125	
GLY-0,125%	GLICERINA		
1,4 BUTAND-0,125%	BUTAN-1,4-DIOL		
1,2 PENTAD-0,125%	PENTAN-1,2-DIOL		
HEXAND 0,125%	HEXAN-1,6-DIOL		
1,2-DECAND-0,125%	DECAN-1,2-DIOL		

Tabla 5-7: Aditivos, porcentaje y número de vueltas del molino de los ensayos de la segunda etapa del estudio.



Ilustración 5-6: Clínker tamizado con aditivo añadido en el interior del molino.

5.3.3 Granulometría

La medición de la granulometría se ha llevado a cabo a través de la unidad de dispersión **Mastersizer 2000** del tipo **Scirocco** de la firma **Malvern** (**Ilustración 5-7**) que determina la distribución de los diferentes tamaños de partícula dentro de una muestra. Destacar que la unidad de dispersión es verificada todos los meses y calibrada dos veces al año.

CARACTERÍSTICAS TÉCNICAS

- Rango de medida: 0.02 a 2000 micras.
- Tecnología de Difracción de luz Láser y compensación por teoría MIE según Norma ISO13320-1 de noviembre 1999.
- Incluye Láser de He-Ne combinado con una fuente de luz azul de estado sólido de baja longitud de onda para la medida a alta resolución de partículas submicrométricas.
- Alineamiento del láser automático.



Ilustración 5-7: Unidad de dispersión Scirocco 2000 para muestreo en vía seca.

Procedimiento

- Se extrae una muestra del molino. (**Ilustración 5-8**)
- Con la ayuda de una “cucharita” se deposita una pequeña cantidad de cemento en la entrada al analizador. (**Ilustración 5-9**)
- Una vez cerrada la tapa de la unidad de entrada de la muestra (**Ilustración 5-10**), el control se realiza desde un ordenador. (**Ilustración 5-11**)
- El resultado del análisis se recoge en una ficha (**Ilustración 5-11**). Esta ficha presenta una tabla que contiene datos del porcentaje del volumen retenido en una larga lista de tamaños que van desde $0,025\ \mu\text{m}$, hasta $2000\ \mu\text{m}$ y la suma de todos esos porcentajes es el 100% de volumen. Con esos datos se deducen los % de fracciones entre tamaños (por ejemplo % $d < 3\ \mu\text{m}$, $d > 45\ \mu\text{m}$, etc.) y los tamaños medios de la fracción de volumen acumulada $d(0,5)$. (véase **Gráfica 6-3** y **Gráfica 6-4**)

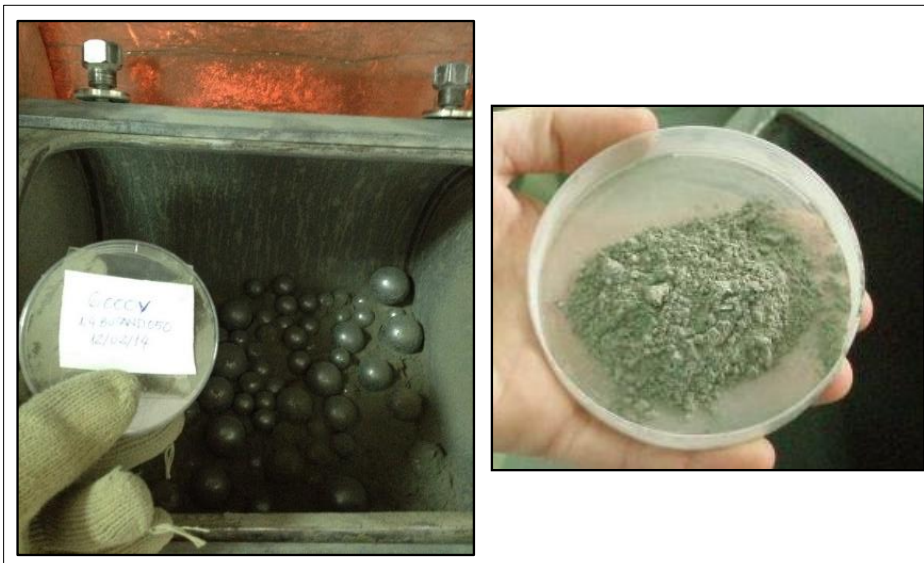


Ilustración 5-8: Extracción de la muestra desde el molino.



Ilustración 5-9: Colocación de la muestra en analizador



Ilustración 5-10: Unidad de dispersión con tapa cerrada preparada para analizar.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

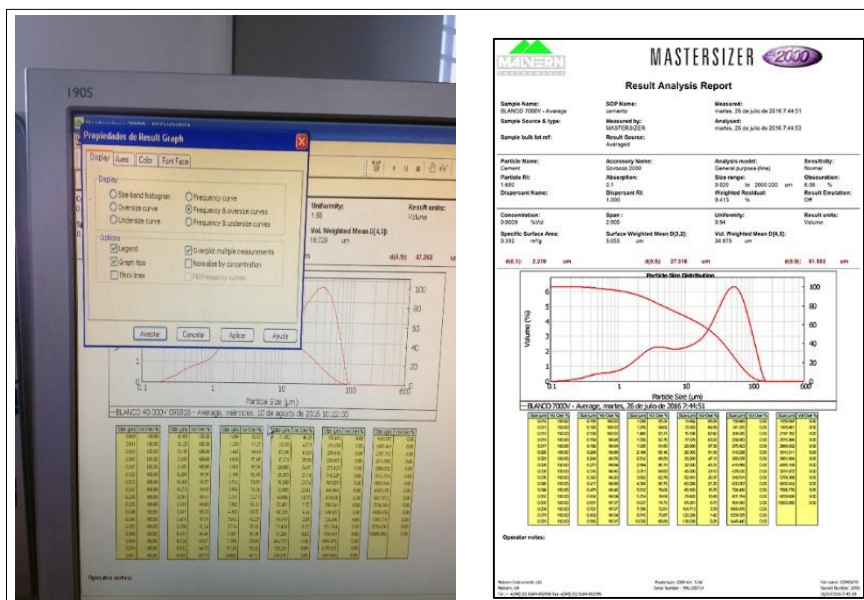


Ilustración 5-11: Configuración de la medición por ordenador y resultado en fichero pdf.

5.3.4 Consumo eléctrico de la molienda

El registro del consumo eléctrico se llevó a cabo con transductor de corriente trifásica portátil **Skylab 9032** y el programa de gestión para la descarga de datos del instrumento ha sido el **Toplink V:2.12**. La **Tabla 5-8** se muestran la configuración empleada, las imágenes del aparato y su posición en el laboratorio.

MEDICIÓN CONSUMO ELÉCTRICO EN MOLIENDA	
SISTEMA	4 HILOS
FRECUENCIA	50 HZ
RANGO DE CORRIENTE	0,100 AMPERIOS
VOLTAJES V1, V2 Y V3:	~230V-235V
VOLTAJES V12, V23, 31	~405 V

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA



CONFIGURACIÓN DEL APARATO



SITUACIÓN EN EL CUADRO ELÉCTRICO DEL MOLINO

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Configuración Utilizada

Información Tipo: 9032 N.: 03100878 Fabricante: HT ITALIA Ultima Calibración: 08/10/03	Memoria 2048	Estado del Instrumento <input checked="" type="checkbox"/> Registro Terminado <input type="checkbox"/> Memoria Agotada <input type="checkbox"/> Registro Interrumpido <input type="checkbox"/> Baterías Agotadas Idioma: Español <input type="checkbox"/> Contraseña	Veloc. trans. <input checked="" type="radio"/> 57600 <input type="radio"/> 19200 <input type="radio"/> 9600
Periodo Programado Inicio: MANUAL Paro: MANUAL Comentari: Per. Integr.: 00:30 Autonomia Reg.: 1 Día, 12 Hora	Tipo Reg. <input type="radio"/> AUX <input checked="" type="radio"/> Analizador	Control Señal AUX AUX1: AUX2: AUX3:	Análisis <input checked="" type="radio"/> 50 Hz <input type="radio"/> Monofásico <input type="checkbox"/> Co-Generación 70 <input type="radio"/> 60 Hz <input type="radio"/> 3 hilos <input checked="" type="checkbox"/> Armónicos <input checked="" type="radio"/> 4 hilos <input checked="" type="checkbox"/> Anomalías <input type="button" value="Parámetros"/>
Periodo de Registro Inicio: 04/03/15 11:28:00 Paro: 04/03/15 14:43:30 Per. Integr.: 391	Anomalías V nom.(V): 230 Lim. Sup.: 6 Lim. Inf.: 10 Anom. de Tensión: 0	Fondo escala Fact. TV: 1 FE Corr.(A): 100	

OK Ayuda Imprimir

CONFIGURACIÓN A TRAVÉS DE LA APLICACIÓN EN ORDENADOR “TOPLINK V 2.12”

Tabla 5-8: Características del sistema de medición del consumo de energía eléctrica a través del Skylab 903

5.4 ENSAYOS TECNOLÓGICOS.

Este tipo de ensayos se han realizado teniendo en cuenta la normativa de obligado cumplimiento, vigente en el momento de la realización de los mismos. Dicha normativa ha sido la RC-08, que ha estado vigente hasta que en junio de 2016, entra en vigor la RC-16. No obstante, se ha comprobado que en lo relativo a la realización de los ensayos que se describen en todo el apartado 5.4, no ha habido modificación de procedimientos.

Los cementos ensayados, contaban con un 100% de clínker molido al que se añadió 5% en peso de clínker de yeso como regulador de fraguado, y 0,125% en peso de aditivo coadyuvante de molienda. Este tipo de cementos, son denominados **CEM I** según la tabla A1.1.1. Cementos comunes de la RC-08. (**Ilustración 5-12**)

Tipos	Denominación	Designación	Composición (proporción en masa %)												Componentes minoritarios
			Componentes principales												
			Clinker K	Escoria de horno alto S	Humo de sílice D ^a	Natural P	Natural calcinada Q	Silíceas V	Calizas W	Esquistos calcinados T	Caliza ⁶				
CEM I	Cemento Portland	CEM I	95-100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-S	80-94	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con escoria	CEM II/B-S	65-79	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-D	90-94	-	6-10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con humo de sílice	CEM II/A-P	80-94	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-P	65-79	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/A-Q	80-94	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-Q	65-79	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-V	80-94	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-V	65-79	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM II	Cemento Portland con ceniza volante	CEM II/A-W	80-94	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-W	65-79	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con esquistos calcinados	CEM II/A-T	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-T	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
	Cemento Portland con caliza	CEM II/A-L	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	0-5
		CEM II/B-L	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	0-5
		CEM II/A-LL	80-94	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6-20	-	0-5
		CEM II/B-LL	65-79	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21-35	-	0-5
	Cemento Portland mixto ³	CEM II/A-M	80-94	-	-	-	-	-	-	6-20	-	-	-	-	0-5
		CEM II/B-M	65-79	-	-	-	-	-	-	21-35	-	-	-	-	0-5
CEM III	Cemento con escorias de horno alto	CEM III/A	35-64	36-65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/B	20-34	66-80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM III/C	5-19	81-95	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM IV	Cemento puzolánico ³	CEM IV/A	65-89	-	-	-	-	11-35	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM IV/B	45-64	-	-	-	-	36-55	-	-	-	-	-	-	0-5
CEM V	Cemento compuesto ³	CEM V/A	40-64	18-30	-	-	-	18-30	-	-	-	-	-	-	0-5
		CEM V/B	20-38	31-50	-	-	-	31-50	-	-	-	-	-	-	0-5

1) Los valores de la tabla se refieren a la suma de los componentes principales y minoritarios (núcleo de cemento).

2) El porcentaje de humo de sílice está limitado al 10%.

3) En cementos Portland mixtos CEM II/A-M y CEM II/B-M, en cementos puzolánicos CEM IV/A y CEM IV/B y en cementos compuestos CEM V/A y CEM V/B los componentes principales diferentes del clinker deben ser declarados en la designación del cemento (véase el apartado A1.1.2.1).

4) El contenido de carbono orgánico total (TOC), determinado conforme al UNE EN 12693, será inferior al 0,20% en masa para calizas LL, o inferior al 0,50% en masa para calizas L.

Ilustración 5-12: Tabla A1.1.1. Cementos comunes de la RC-08.

5.4.1 Ensayos de Tiempos de fraguado (UNE-EN 196-3:2005).

Tiempos de fraguado

El tiempo de fraguado se determina observando la penetración de una aguja en una pasta de cemento de consistencia normal, hasta que alcanza un valor especificado.

Principio de fraguado:

Consiste en anotar el tiempo transcurrido desde el instante cero hasta el momento en el que la distancia entre la aguja y la placa base es de (6 ± 3) mm como el tiempo de principio de fraguado del cemento, con una aproximación de 5 min.

Final de fraguado:

Se registra el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y el momento en el que la aguja penetra solamente 0,5 mm en la probeta como el tiempo de final de fraguado con una aproximación de 15 min.

Equipos:

Se realiza en un aparato Vicat equipado con molde de Vicat de caucho duro, placa de vidrio y en este caso se quita la sonda y se sustituye por una aguja que debe ser de acero y cuya forma es de cilindro recto con una longitud efectiva de, al menos, 45 mm y un diámetro de $(1,13 \pm 0,05)$ mm.

5.4.2 Determinación de resistencias a compresión (UNE-EN 196-1:2005)

La finalidad es determinar las resistencias a compresión, y opcionalmente a flexión, de probetas de mortero con forma prismática y cuyas dimensiones son: 40 mm x 40 mm x 160 mm.

CAPÍTULO 5: METODOLOGÍA

Se ensayaron los 7 cementos de la **tabla 5.8** a los que se añadió un contenido de yeso del 5%, en peso del clinker, como regulador de fraguado. El yeso se incorporó al molino tras 7000 vueltas y se mantuvo en él, junto con el cemento molido previamente, durante 300 vueltas más.

En el procedimiento de referencia, el mortero se prepara por amasado mecánico en **Amasadora Planetaria Automática** modelo **IB32-040V01** de la firma **IBERTEST** y se compacta en un molde utilizando una **Compactadora automática IB32-045E** de la misma firma.

Para realizar el ensayo a la edad requerida, las probetas se retiran de su medio de conservación húmedo, se rompen a flexión, y cada mitad se somete al ensayo de resistencia a compresión mediante una instalación combinada con dos marcos de ensayo (compresión y flexión) compresión **modelos CIB-SW y CIB-W** de **Ibertest**, con central hidráulica y sistema de control por ordenador.

Para la determinación de las resistencias mecánicas de las probetas relativas a este proyecto se han realizado roturas a 1, 2, 7 y 28 días. La norma determina obligatorias las roturas a 1 y 7 días, el resto se han llevado a cabo siguiendo el protocolo habitual de CEBASA.

6.- RESULTADOS

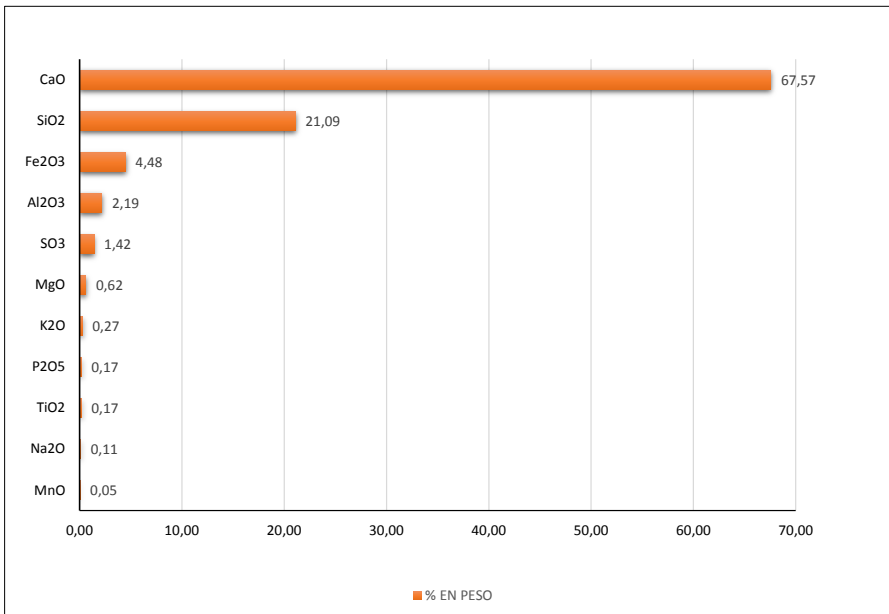
6. RESULTADOS.

Este capítulo reúne los datos que se han obtenido en los diferentes ensayos y pruebas que se han ido realizando para cumplir los objetivos de la presente tesis.

6.1 Análisis del clínker

6.1.1 Composición química del clínker por fluorescencia de rayos X (FRX)

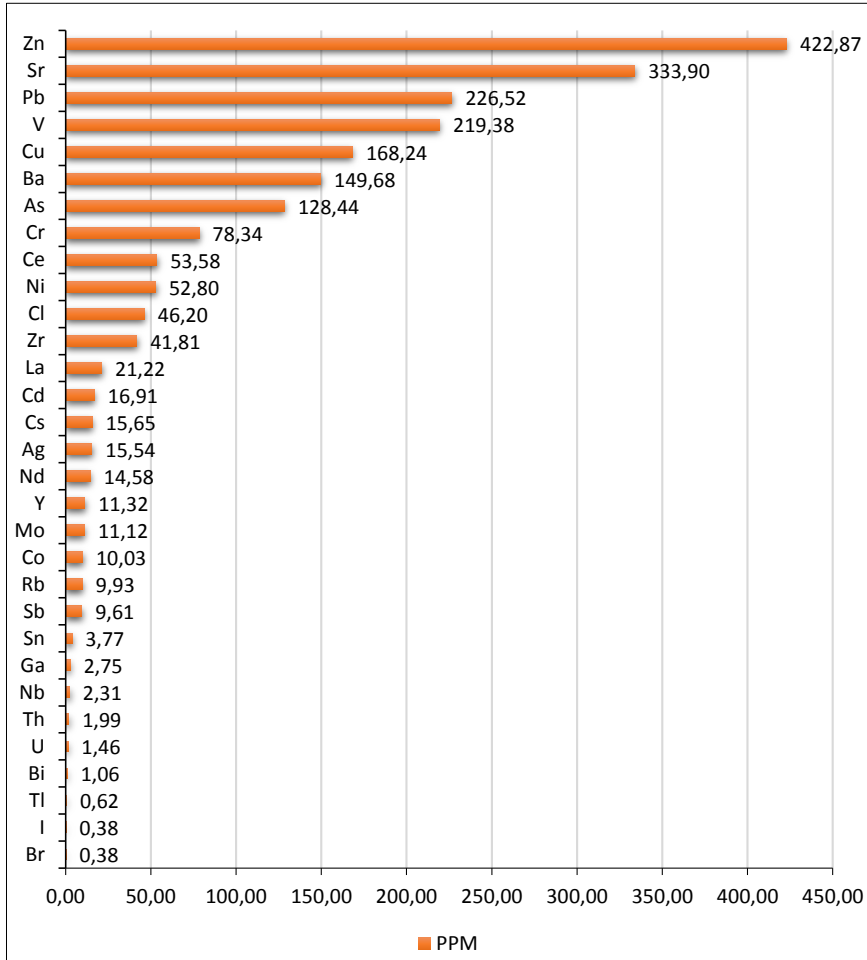
Los componentes químicos mayoritarios y minoritarios contenidos en el clínker utilizado tras el análisis por fluorescencia de rayos X, según se expone en el apartado 5.2.1 se muestran en la **Gráfica 6-1**.



Gráfica 6-1: Componentes mayoritarios y minoritarios del clínker Portland comercial utilizado.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

En la **Gráfica 6-2** se presentan los resultados correspondientes a elementos traza detectados en el clínker, expresados en partes por millón (ppm).



Gráfica 6-2: Trazas del clínker Portland comercial utilizado.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.1.2 Composición cualitativa por difracción de rayos X

Las fases cristalinas identificadas para el clínker se muestran en el **Diagrama 6-1** y estas son:

- C_3S : Silicato tricálcico (alita).
- C_2S : Silicato bicálcico (belita).
- C_4AF : Ferritoaluminato tetracálcico (felita).
- C_3A : Aluminato tricálcico (celita).
- CaO : Óxido de calcio (cal).

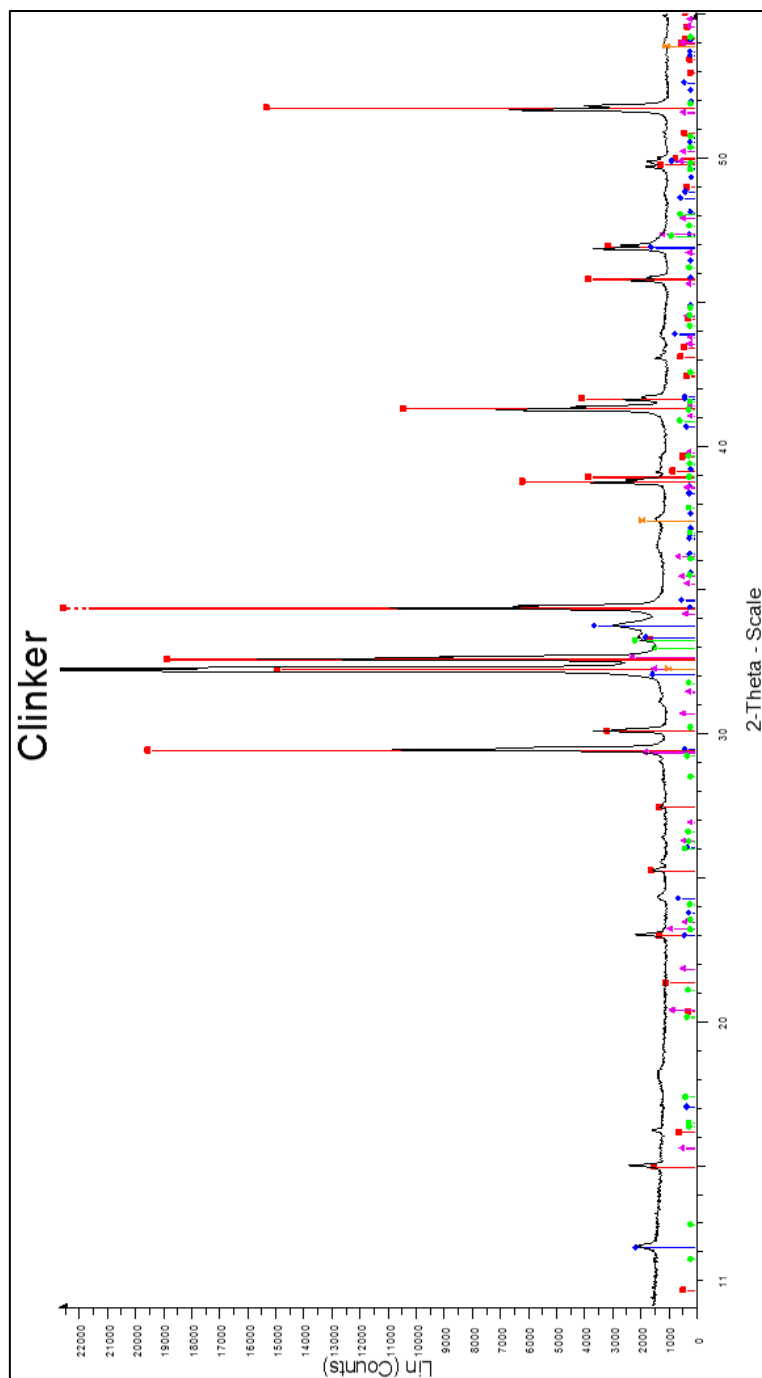


Diagrama 6-1: Difractograma del clínker Portland comercial usado en la investigación.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.1.3 Cuantificación de fases por Rietveld

Los resultados del análisis cuantitativo de las fases presentes en el clínker Portland por medio de análisis Rietveld de patrones de difracción de rayos X, según lo especificado en el Capítulo 5, se muestran en la **Tabla 6-1**. Las cantidades correspondientes a las fases presentes en el clínker usado en la presente investigación lo identifican, según la RC-08 y RC-16, como un clínker SR (resistente a sulfatos), debido a ausencia de aluminato tricálcico.

COMPOSICIÓN QUÍMICA (%)											
Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	PC
2,19	0,11	0,62	21,09	1,42	0,17	0,27	67,57	0,17	0,05	4,48	1,38
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA											
C ₃ S	C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		C ₂ S+C ₃ S		C ₃ A + C ₄ AF ≤ 22 ⁸		
71,6	12,1		0		16,3		83,7		16,3		
FIGURAS MÉRITO											
GOF	Rwp		Rbragg C ₃ S		Rbragg C ₂ S		Rbragg C ₃ A		Rbragg C ₄ AF		
4,23	12,56		12,511		8,59		0		3,299		

Tabla 6-1: Resultados de la cuantificación de fases por el método Rietveld.

⁸ Límite según las prescripciones adicionales para los cementos resistentes a los sulfatos recogidas en la Tabla A2.1.1 Prescripciones adicionales para los cementos resistentes a los sulfatos de la RC-08 y en la Tabla 1: Cementos resistentes a los sulfatos/SRC, correspondiente a la RC-16.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.1.4 Composición potencial del clínker portland (según UNE-EN 196-2:2014 y UNE 80304:2006).

La **Tabla 6-2**, informa sobre la composición química por fluorescencia de rayos X (FRX) y mineralógica del clínker utilizado.

(%)											
Al ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	CAL LIBRE
2,69	0,1	0,87	21,00	1,39	0,18	0,31	67,11	0,16	0,07	4,58	2,95
COMPOSICIÓN MINERALÓGICA SEGÚN FÓRMULAS BOGUE (UNE 80304:2006)											
C ₃ S	C ₂ S		C ₃ A		C ₄ AF		C ₂ S+C ₃ S		C ₃ A + C ₄ AF ≤ 22		
76,91	2,28		0		12,82		79,19		12,82		

Tabla 6-2: Resultados del análisis químico por Fluorescencias de rayos X, según UNE-EN 196-2:2014 y cuantificación de fases por fórmulas de Bogue.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.2 Resultados granumétricos de moliendas

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la primera parte del estudio, según lo descrito en el apartado 5.3.2. Para una mejor observación del comportamiento del blanco, se presentan datos obtenidos de haber seguido moliendo durante 7000 vueltas de molino, aunque los datos de cementos molturados con aditivos se realizaron sólo hasta dicho número de vueltas.

vueltas	Tiempo (s)	Sesp (cm²/gr)	d05 (µm)
1000	809	821	88,93
2000	1618	1560	55,83
3000	2427	2240	43,73
4000	3236	2980	35,27
5000	4045	3430	31,04
6000	4854	3730	28,68
7000	5663	3920	27,32
10000	8090	5600	15,929
10500	8494	4770	22,762
15500	12539	5200	18,07
20000	16180	6120	12,067
30000	24270	5900	10,95
40000	32360	5980	9,324
50000	40450	6920	7,197

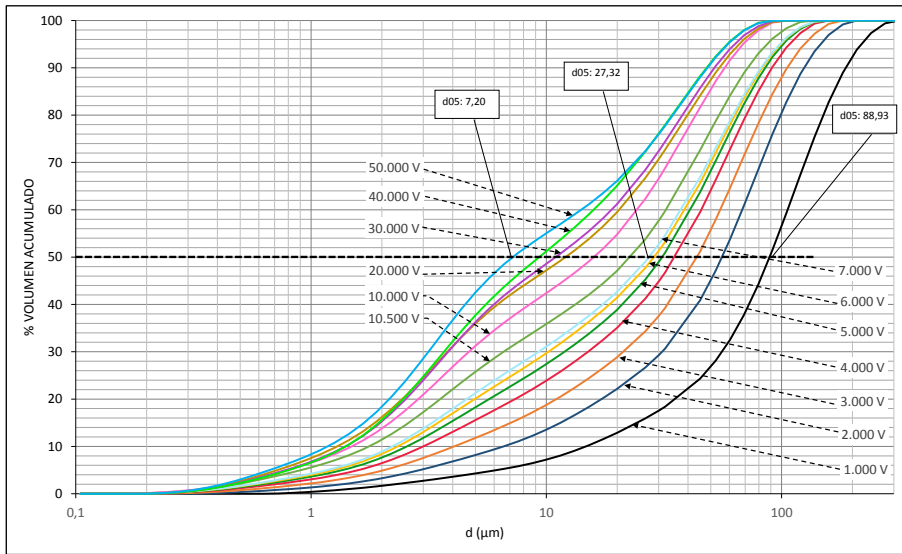
Tabla 6-3: Superficie específica y d(0,5)^{9, 10} del cemento de referencia sin aditivos (Blanco) a diferentes números de vueltas con indicación del tiempo en segundos.

⁹ Debido al gran número de ocasiones que en el texto aparecen los términos: superficie específica y d(0,5), se sustituyen por Sesp y d05 respectivamente.

¹⁰ d (0,5) representa el tamaño de partícula correspondiente al 50% del volumen acumulado, en la relación **% volumen acumulado vs d** (tamaño de partícula) de tal forma que desde el 0% a 50% del volumen están las partículas de tamaño inferior a d05 y del 50% al 100% del volumen están las partículas de tamaños superiores a d05. (véase **Gráfica 6-3**). d05, al estar

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Con los datos de la **Tabla 6-3** en las **Gráfica 6-4** y **Gráfica 6-5** se presentan los resultados de superficie específica (Sesp) y $d(0,5)$ del cemento denominado Blanco. Este cemento servirá de referencia para comparar con los resultantes de las moliendas con aditivos.



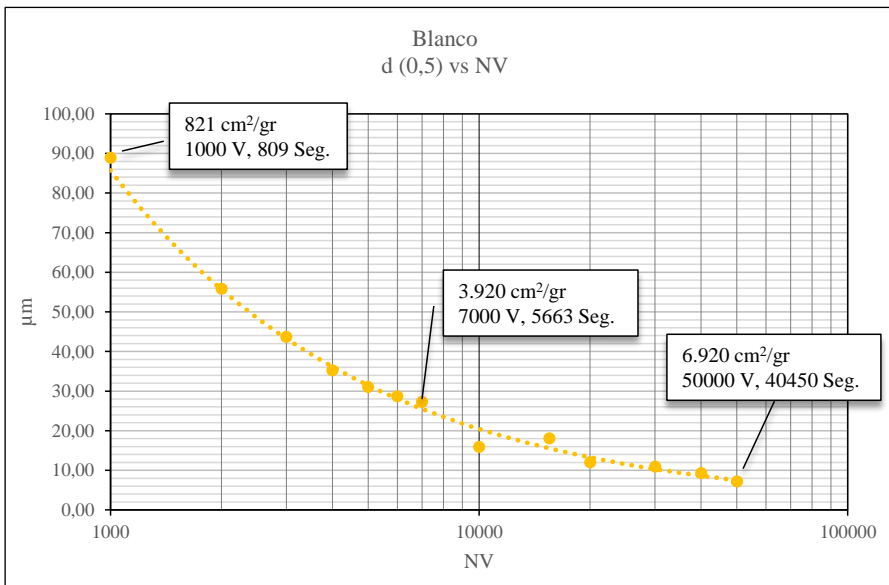
Gráfica 6-3: Fracción de volumen acumulado en % frente al tamaño de partícula del cemento Blanco con indicación de la posición d_{05} .

Si se representa d_{05} frente al tiempo (número de vueltas en este caso) a escala logarítmica en el eje x, se obtiene la **Gráfica 6-4**. El d_{05} disminuye

referido al % en volumen no se corresponde con el valor del tamaño medio \bar{d} de las partículas, pero d_{05} es valor que presenta el granulómetro en la configuración utilizada en la empresa CEBASA. Sin embargo, a efectos prácticos en ocasiones se llamará a d_{05} tamaño medio de partícula.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

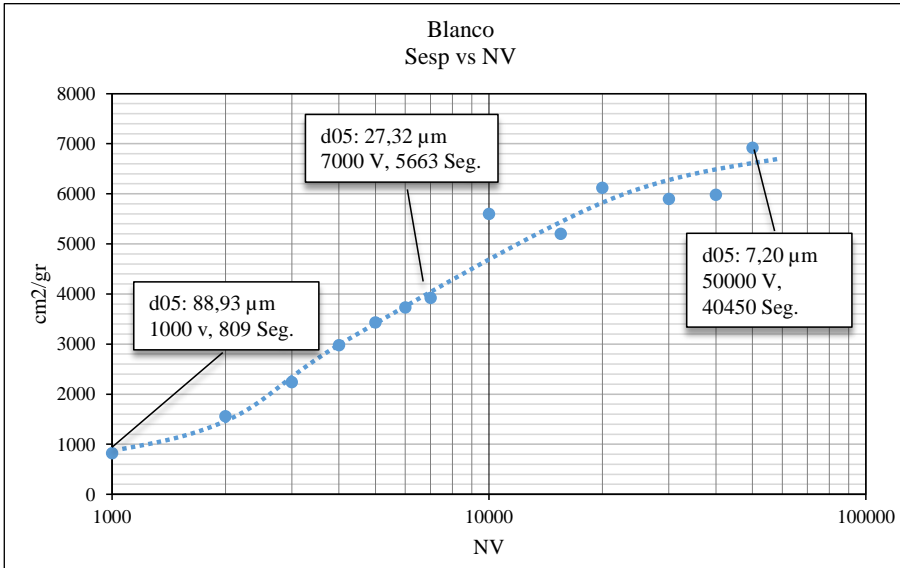
según aumenta del número de vueltas, aunque entre las 10.000V y las 20.000V, la gráfica presenta un crecimiento de d05 registrado a 10500V. Este hecho también es visible en la **Gráfica 6-3**, en la que se aprecia que las curvas se desplazan hacia la izquierda según se muele, pero al llegar a la 10500 V, la curva se sitúa delante de la molienda de 10000V. En estas condiciones, mucho tiempo de molienda y polvo muy fino, favorece la formación de agregados que pueden ser la razón de ello.



Gráfica 6-4: Tamaño d05 de fracción de volumen acumulado medio según avanza el tiempo de molienda de 1000 a 50000V.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

En la **Gráfica 6-5**, se ve la variación de la superficie específica con el número de vueltas. Se aprecia que la superficie específica aumenta al avanzar en la molienda y de nuevo pasadas las 10000V, la superficie disminuye respecto a la muestra anterior, según se ha registrado a 10500V, a 30000V y 40000V.



Gráfica 6-5: Superficie específica del Blanco según avanza el tiempo de molienda desde 1000 V hasta 50000V.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.3 Molienda con aditivos

A continuación, se presentan los resultados de molienda (Sesp y d05) desde 1000 V a 7000 V para porcentajes de aditivos ensayados que son: 0% (Blanco), 0,125%, 0,25%, 0,50% y 1,00% (máxima cantidad admitida según RC-08 y RC-16.)

Etilenglicol

EG	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	80,72	65,70	73,30	82,53
2000 (1618 s)	55,83	44,06	41,79	44,14	50,86
3000 (2427 s)	43,73	- ¹¹	29,90	29,15	30,95
4000 (3236 s)	35,27	-	24,39	21,55	23,59
5000 (4045 s)	31,04	24,04	21,52	17,18	18,43
6000 (4854 s)	28,68	21,50	19,30	15,05	15,11
7000 (5663 s)	27,32	19,78	17,27	13,77	12,80

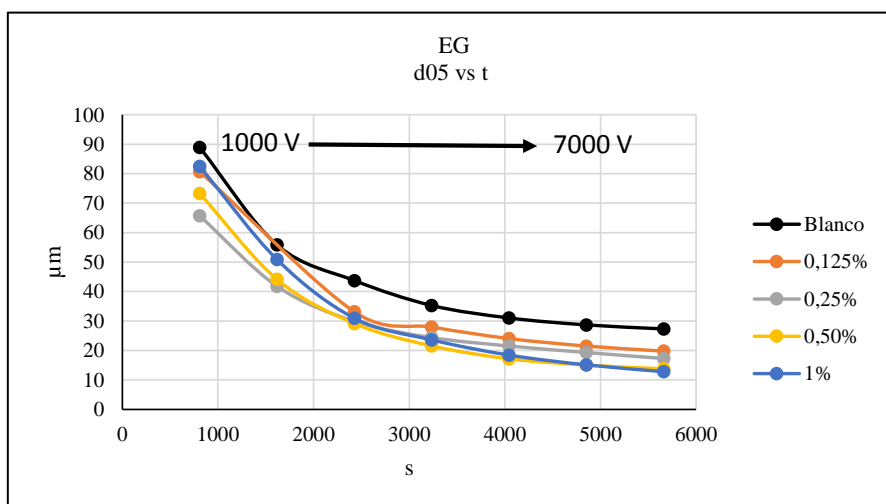
Tabla 6-4: EG: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

¹¹ Los valores d05 y Sesp correspondientes a 3000 V y 4000 V del porcentaje 0,125% de EG, no aparecen por fallo en la medida del granulómetro.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

EG	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm ² /gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	905	885	719	522
2000 (1618 s)	1560	1660	1730	1510	1180
3000 (2427 s)	2240	-	2710	2560	2160
4000 (3236 s)	2980	-	3390	3570	3270
5000 (4045 s)	3430	3080	3990	4330	4070
6000 (4854 s)	3730	3530	4550	4930	4810
7000 (5663 s)	3920	4200	5060	5440	5510

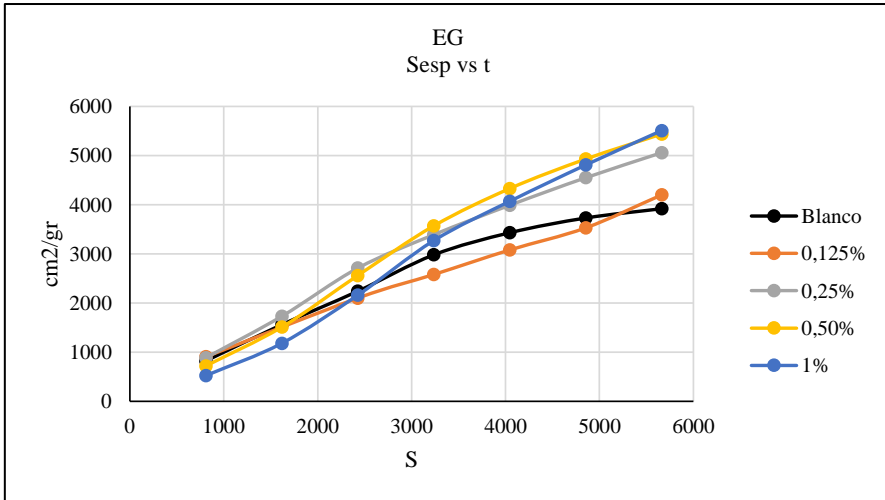
Tabla 6-5: EG: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.



Gráfica 6-6: EG: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

En todos los casos, la adición de EG mejora los resultados de molienda del Blanco (**Gráfica 6-6**). d05 disminuye con el avance del número de vueltas y al aumentar la cantidad de aditivo. Una cantidad alta (1,00%) dificulta la molienda en las primeras 3000 V, pero a partir de ahí, mejora hasta que al llegar a 7000 V (5663s) alcanza un d05 inferior al resto de porcentajes del mismo aditivo

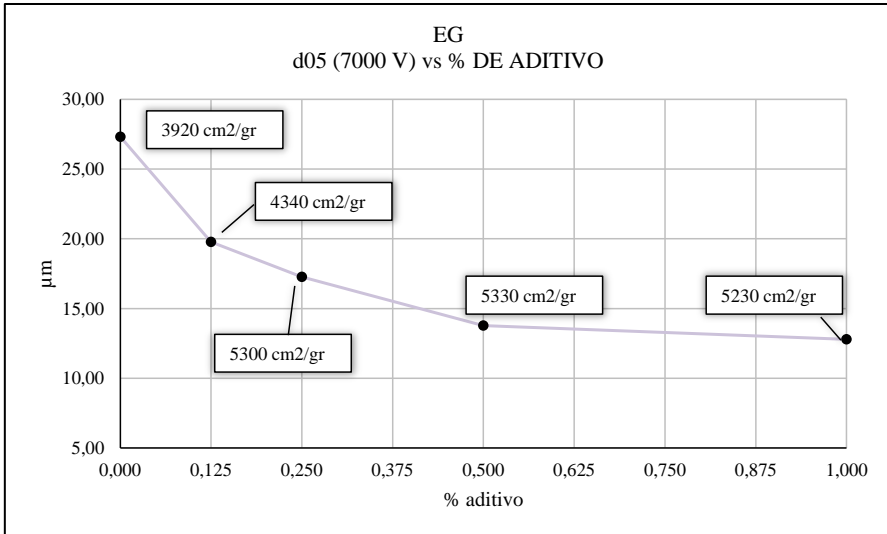
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-7: EG: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La superficie específica del EG aumenta conforme se muele como puede verse en la **Gráfica 6-7**, los porcentajes que alcanzan mayor Sesp son el 1% y el 0,50%, es decir las cantidades más altas de aditivo. Al añadir 0,125%, la Sesp logra superar a la del Blanco al final de la molienda. Con 1% hasta las 3000 V (2427s), se crea menos área que el Blanco y el resto de porcentajes, pero al avanzar la molienda progresa y el 1% alcanza la mayor Sesp.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-8: EG: Tamaño medio de grano a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

La **Gráfica 6-8** se centra en los d05 a 7000 V según el porcentaje de aditivo y puede observarse que el aumento de cantidad de aditivo, mejora los resultados ya que d05 disminuye hasta un porcentaje de 0,50% a partir del cual no se observa una mejora sustancial.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Glicerina

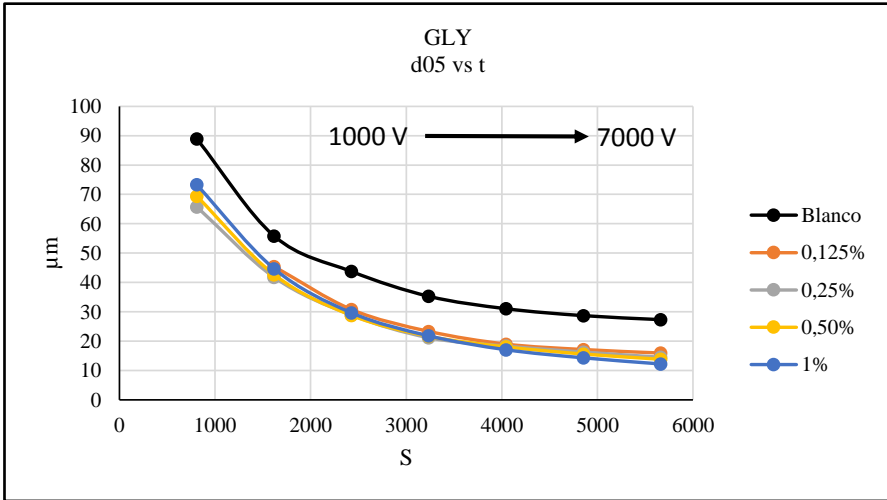
GLY	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	-	65,75	69,42	73,29
2000 (1618 s)	55,83	45,40	41,76	42,65	44,67
3000 (2427 s)	43,73	30,77	28,89	28,78	29,65
4000 (3236 s)	35,27	23,32	21,16	21,66	21,81
5000 (4045 s)	31,04	18,98	18,33	18,03	17,06
6000 (4854 s)	28,68	17,13	16,26	15,60	14,30
7000 (5663 s)	27,32	15,94	14,50	13,82	12,22

Tabla 6-6: GLY: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

GLY	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	-	967	822	767
2000 (1618 s)	1560	1510	1710	1590	1530
3000 (2427 s)	2240	2200	2760	2470	2390
4000 (3236 s)	2980	3100	3590	3410	3270
5000 (4045 s)	3430	3700	4290	4070	3950
6000 (4854 s)	3730	4120	4860	4710	4660
7000 (5663 s)	3920	4340	5300	5330	5230

Tabla 6-7: GLY: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

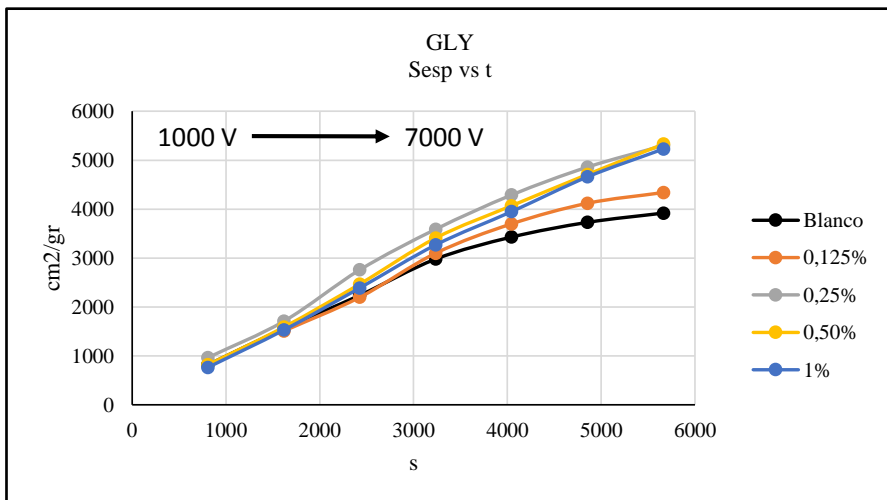
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-9: GLY: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

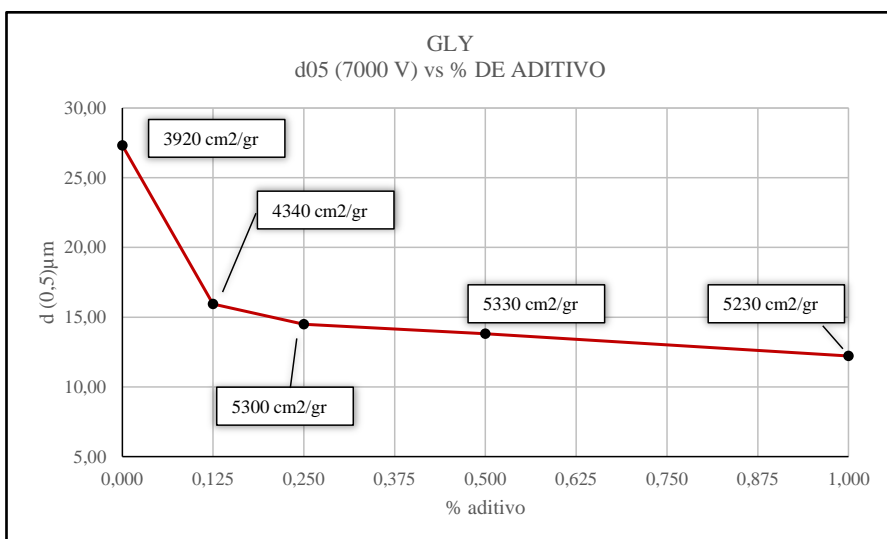
Los diferentes porcentajes de glicerina añadidos han mejorado el resultado del Blanco. El tamaño medio disminuye con el número de vueltas y al aumentar la cantidad de aditivo. Los cuatro porcentajes presentan eficacia de molienda muy similar y finalmente el cemento con 1,00% de glicerina, alcanza un tamaño d05 inferior al resto. (**Gráfica 6-9**)

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-10: GLY. Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

Cualquier porcentaje de los ensayos con glicerina ha mejorado la Sesp del Blanco y el 0,50% es el que mejor resultado ofrece, no produciendo mejoras sustanciales a mayores. (**Gráfica 6-11**)



Gráfica 6-11: GLY: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Propan-1,2-diol

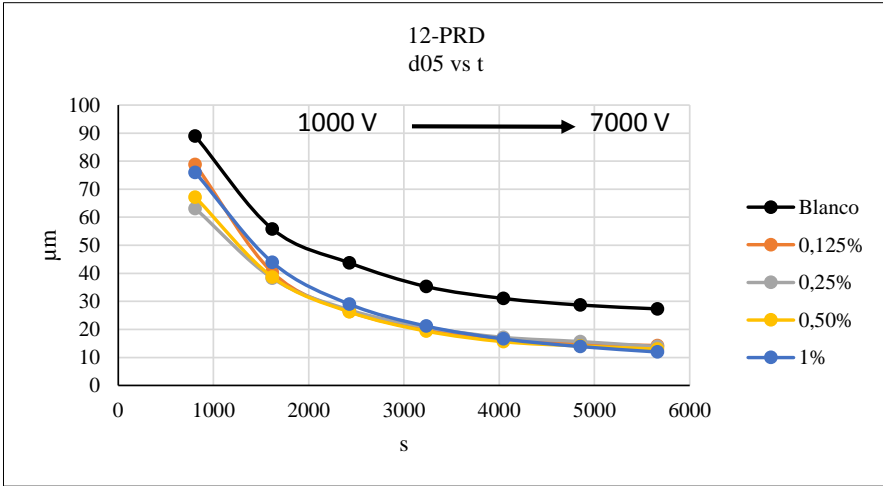
12-PRD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	78,81	63,14	67,17	75,96
2000 (1618 s)	55,83	40,37	38,25	38,67	43,90
3000 (2427 s)	43,73	26,43	26,95	26,24	29,01
4000 (3236 s)	35,27	19,90	20,74	19,38	21,17
5000 (4045 s)	31,04	16,72	17,16	15,61	16,60
6000 (4854 s)	28,68	14,90	15,66	14,09	13,87
7000 (5663 s)	27,32	14,25	13,86	12,97	11,94

Tabla 6-8: 12-PRD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

12-PRD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	951	1030	845	613
2000 (1618 s)	1560	1980	1960	1780	1444
3000 (2427 s)	2240	3090	2990	2660	2290
4000 (3236 s)	2980	3800	3750	3490	3360
5000 (4045 s)	3430	4270	4360	4060	4110
6000 (4854 s)	3730	4510	4850	4390	4730
7000 (5663 s)	3920	5080	5580	5520	5300

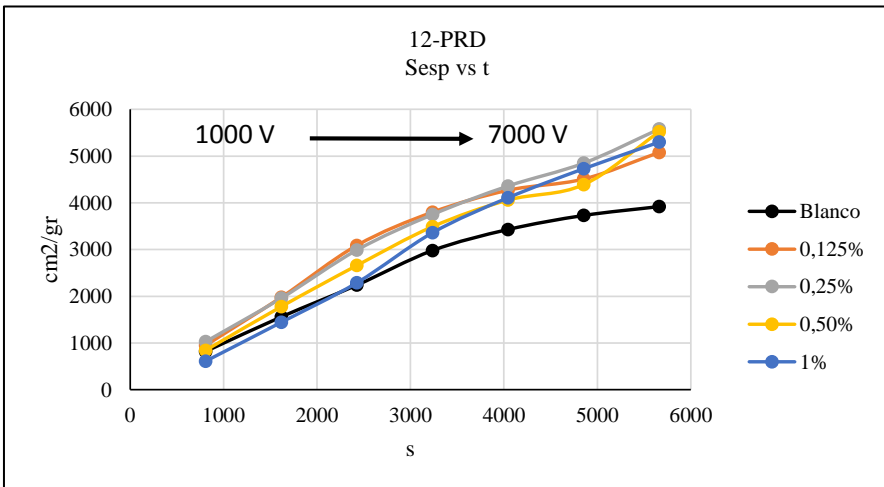
Tabla 6-9: 12-PRD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-12: 12-PRD: Variación de d_{05} con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

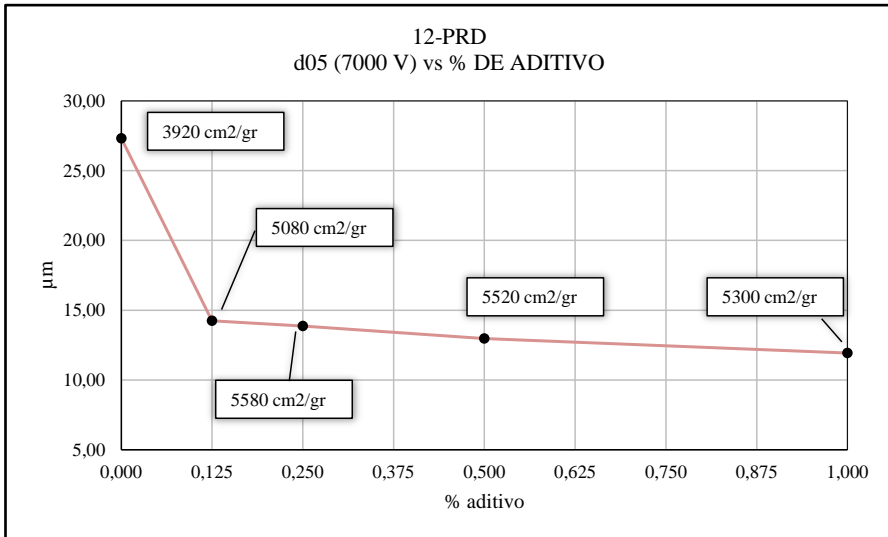
El tamaño medio de grano disminuye con el número de vueltas y al aumentar la cantidad de aditivo. Como ocurría con el Etilenglicol, una cantidad del 1,00% presenta una dificultad al principio de la molienda que mejora a partir de las 4000 V (3236 s). (Gráfica 6-13)



Gráfica 6-13: 12-PRD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Los cuatro porcentajes tienen un comportamiento muy parecido en la molienda, de forma que todos alcanzan una Sesp por encima de 5000 cm²/gr, aunque el 0,25% parece que es el que finalmente consigue más área por unidad de superficie y masa. (**Gráfica 6-14**)



Gráfica 6-14: 12-PRD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Propan-1,3-diol

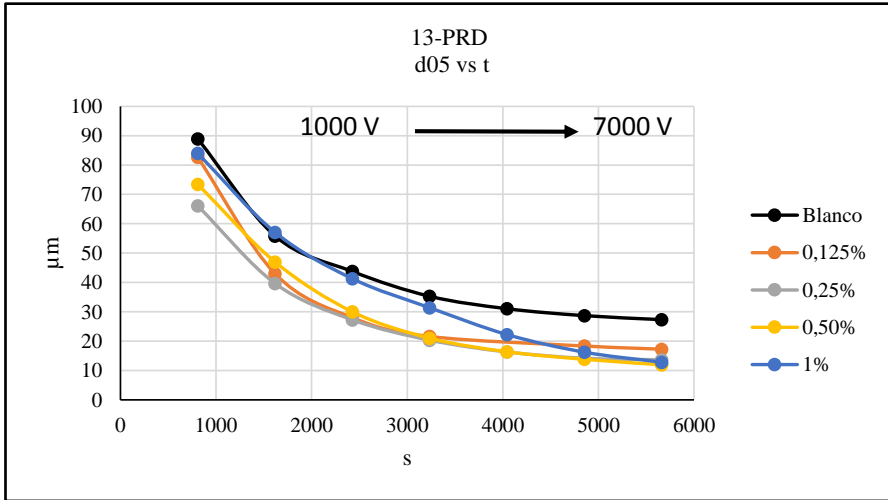
13-PRD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	82,64	66,09	73,43	83,99
2000 (1618 s)	55,83	42,97	39,64	46,96	57,05
3000 (2427 s)	43,73	27,99	27,24	29,98	41,26
4000 (3236 s)	35,27	21,59	20,32	21,00	31,37
5000 (4045 s)	31,04	20,33	16,30	16,37	22,22
6000 (4854 s)	28,68	18,34	14,16	13,81	16,23
7000 (5663 s)	27,32	17,24	13,65	11,94	12,79

Tabla 6-10: 13-PRD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

13-PRD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	828	857	695	457
2000 (1618 s)	1560	1780	1730	1360	817
3000 (2427 s)	2240	2850	2600	2350	1540
4000 (3236 s)	2980	3550	3440	3460	2380
5000 (4045 s)	3430	3890	4160	4280	3610
6000 (4854 s)	3730	4590	4700	4860	4650
7000 (5663 s)	3920	4760	4920	5380	5370

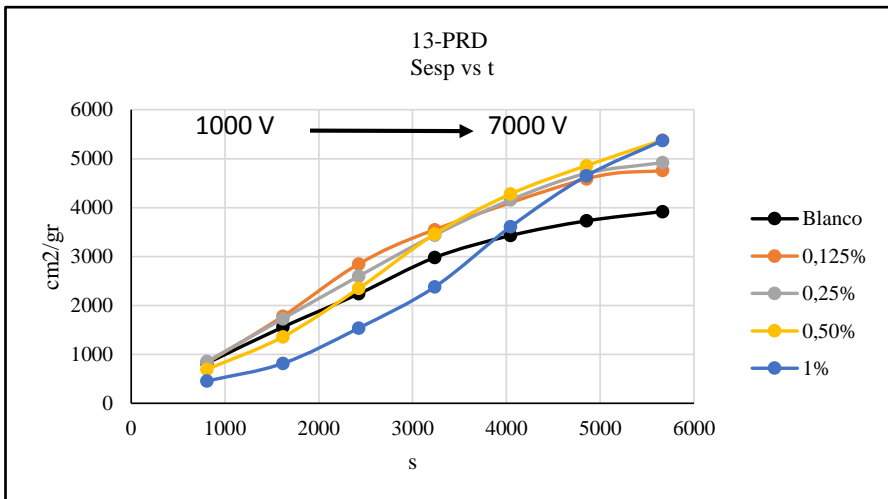
Tabla 6-11: 13-PRD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-15: 13-PRD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

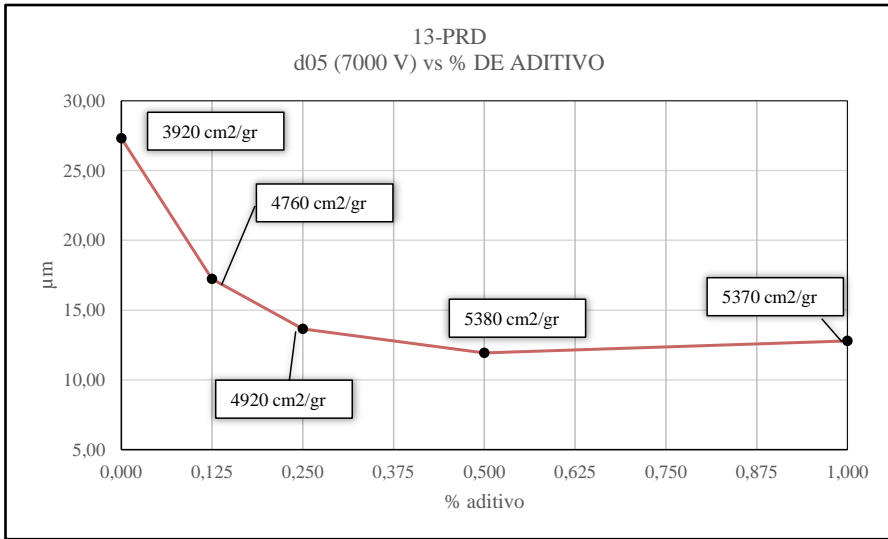
Como se muestra en la **Gráfica 6-15**, el 0,125% posee el d05 más alto, aunque mejora bastante el Blanco. Los porcentajes 0,25% y 0,50% son los que presentan el d05 más bajo y el 1% que hasta las 5000 V (4045 s) parece ser el peor, finalmente se mejora al 0,125%.



Gráfica 6-16: 13-PRD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Según la **Gráfica 6-16**, el 0,125% y el 0,25% presentan la Sesp más baja y el 0,50% y el 1% son los más efectivos de forma que al final alcanza similar Sesp. Nótese la Sesp tan baja que presenta el 13-PRD con 1% en la primera parte de la molienda incluso por debajo de la del Blanco, ha necesitado 5000 V (4045 s) para empezar a superar a éste.



Gráfica 6-17: 13-PRD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

El perfil de la curva de la **Gráfica 6-17** muestra claramente que para 7000 V, 0,125% sería una escasa cantidad de aditivo y el 1% un exceso ya que la curva muestra su mínimo para 0,50%.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-1,2-diol

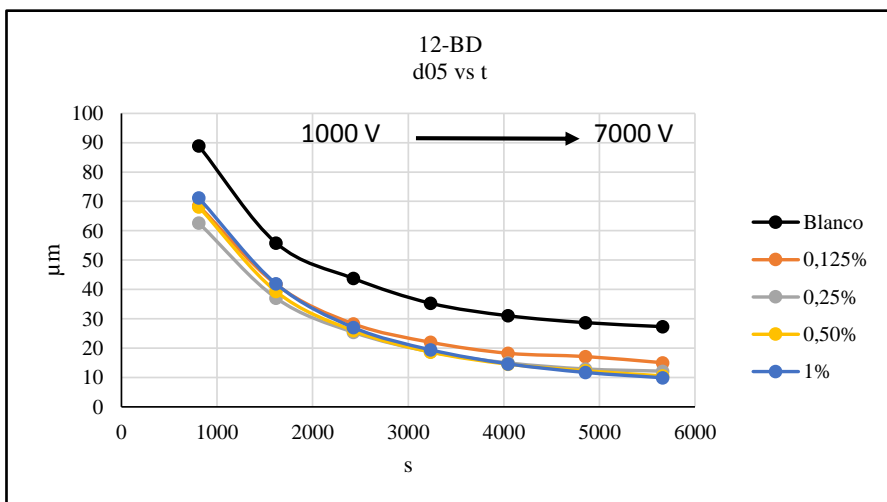
12-BD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	68,50	62,64	68,13	71,18
2000 (1618 s)	55,83	41,71	37,05	39,30	41,91
3000 (2427 s)	43,73	28,27	25,38	25,94	27,01
4000 (3236 s)	35,27	21,98	18,72	18,64	19,41
5000 (4045 s)	31,04	18,25	14,97	14,53	14,65
6000 (4854 s)	28,68	17,13	12,90	12,28	11,71
7000 (5663 s)	27,32	15,02	12,15	10,53	9,90

Tabla 6-12: 12-BD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

12-BD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	919	996	925	710
2000 (1618 s)	1560	1710	2030	2040	1650
3000 (2427 s)	2240	2490	3210	3340	2930
4000 (3236 s)	2980	3200	4150	4320	3900
5000 (4045 s)	3430	3770	4880	5190	4850
6000 (4854 s)	3730	4210	5510	5880	5750
7000 (5663 s)	3920	4800	6030	6140	6090

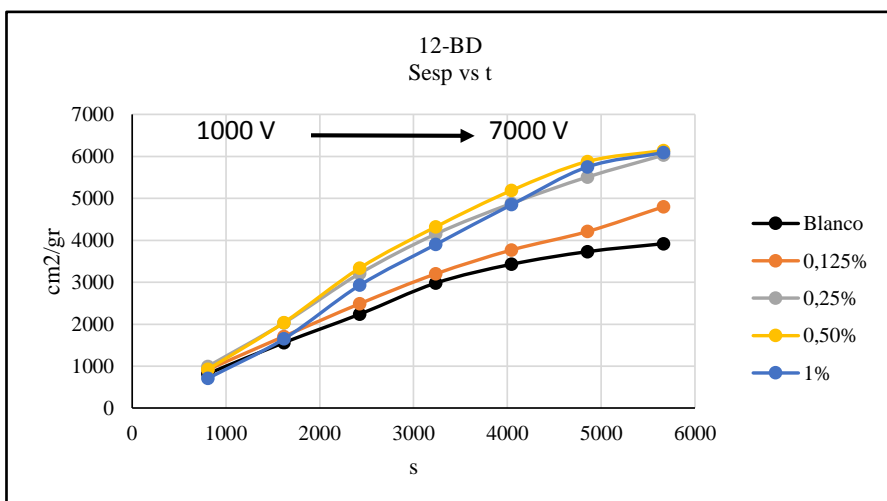
Tabla 6-13: 12-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-18: 12-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

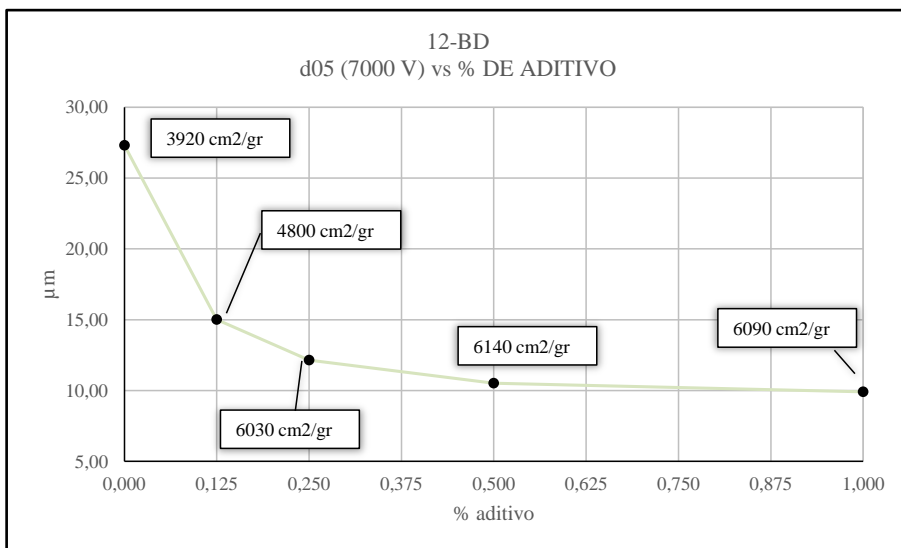
Añadir 1,2 Butanodiol mejora el Blanco en todos los casos. El tamaño medio disminuye con el número de vueltas y al aumentar la cantidad de aditivo. Como puede verse en la **Gráfica 6-18**, el cemento al que se le añadió 1,00%, alcanza un d05 menor tras 7000 V (5663 s), aunque la mejora entre añadir 0,50% o añadir 1,00% no es muy significativa.



Gráfica 6-19: 12-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

La Sesp representada en la **Gráfica 6-19** con los porcentajes, 0,25%, 0,50% y 0,125% es muy similar, el único porcentaje que se aleja de esas superficies específicas es el 0,125%, aun así este último es mejor que el Blanco.



Gráfica 6-20: 12-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

El resultado de la molienda del 12-BD al final de las 7000 V se presenta en la gráfica **Gráfica 6-20** donde se ve que añadir más aditivo de 0,25% no mejora en exceso los resultados y sobre todo la superficie específica tan importante para que el cemento consiga buenas resistencias en contacto con el agua.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-1,3-diol

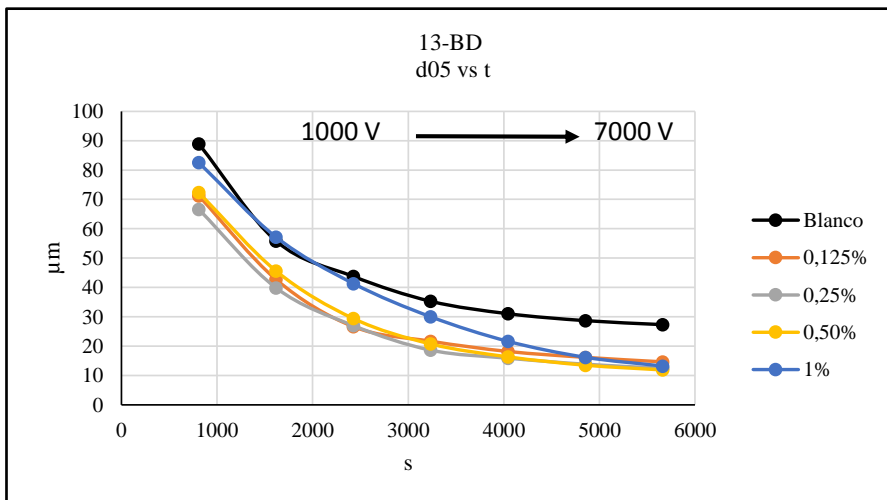
13-BD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	71,23	66,62	72,33	82,56
2000 (1618 s)	55,83	42,70	39,84	45,59	57,14
3000 (2427 s)	43,73	26,62	26,99	29,39	41,31
4000 (3236 s)	35,27	21,67	18,62	20,73	29,99
5000 (4045 s)	31,04	18,18	15,89	16,34	21,62
6000 (4854 s)	28,68	16,17	13,83	13,50	16,19
7000 (5663 s)	27,32	14,64	12,45	11,88	13,21

Tabla 6-14: 13-BD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

13-BD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	836	927	759	556
2000 (1618 s)	1560	1690	1880	1630	961
3000 (2427 s)	2240	2650	3050	2860	1570
4000 (3236 s)	2980	3330	3960	3830	2710
5000 (4045 s)	3430	3890	4630	4570	3790
6000 (4854 s)	3730	4400	5240	5260	4620
7000 (5663 s)	3920	4870	5670	5740	5310

Tabla 6-15: 13-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

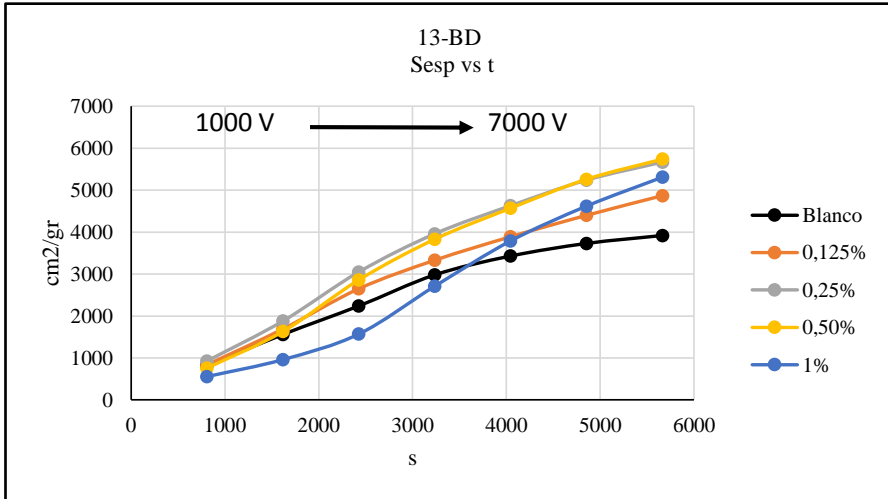
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-21: 13-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La **Gráfica 6-21** muestra como hasta las 3000 V (2427 s), cantidades bajas de aditivo son mejores (0,125% y 0,25%), desde las 4000 V (3236 s) hasta las 7000 V (5663 s) cantidades de 0,25% y 0,50% presentan una eficacia similar. Todos los casos anteriores son mejores que el Blanco. Lectura aparte requieren los resultados de añadir 1,00 %, al igual que ocurría con el 1,3 PD (1,00%), tras 2000 V (1618 s) no hay una mejora de d05 en relación al Blanco. Es a partir de las 4000 V (3236 s) cuando empieza a ser efectivo hasta que a las 7000 V (5663 s) ya presenta una finura comparable al resto de porcentajes.

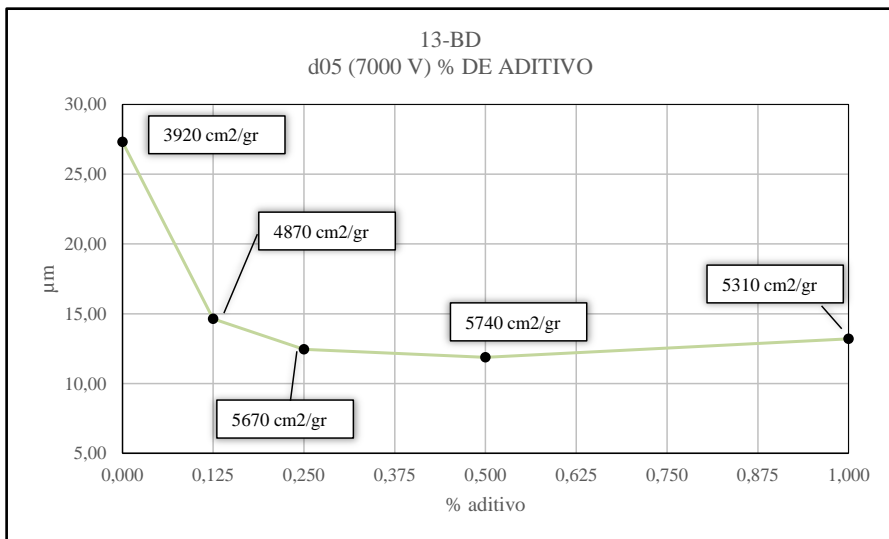
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-22: 13-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

En la **Gráfica 6-22** se distinguen claramente dos porcentajes de comportamiento muy similar desde el principio de la molienda (0,25% y 0,50%) y que llegan al final con los valores más altos y similares de Sesp. El 0,125% mejora solamente al Blanco.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-23: 13-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

En la **Gráfica 6-23** se observa que, tras las 7000 V finales, la cantidad óptima de las ensayadas es 0,50%, seguida muy de cerca por 0,25%.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-1,4-diol

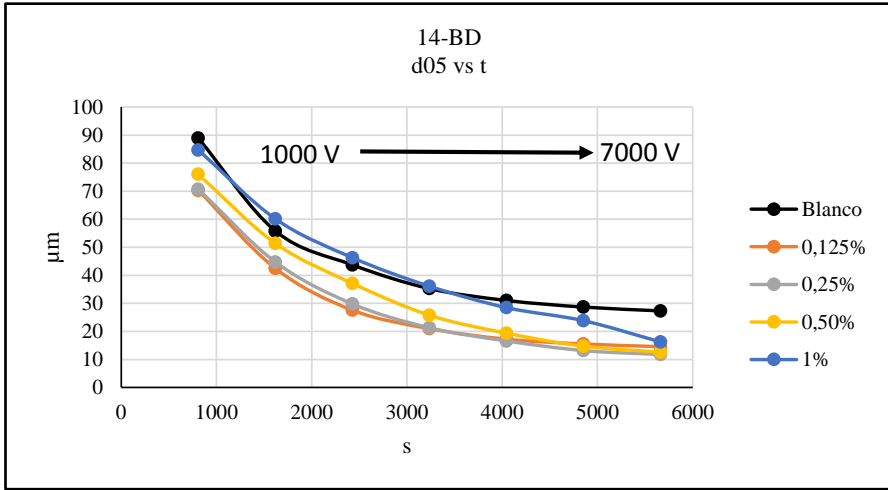
14-BD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
	NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%
1000 (809 s)	88,93	70,31	70,74	76,02	84,75
2000 (1618 s)	55,83	42,48	44,76	51,41	60,15
3000 (2427 s)	43,73	25,58	26,82	37,15	46,30
4000 (3236 s)	35,27	20,98	21,32	25,77	36,11
5000 (4045 s)	31,04	17,24	16,59	19,38	28,48
6000 (4854 s)	28,68	15,53	13,16	14,72	23,83
7000 (5663 s)	27,32	14,56	11,75	12,59	16,26

Tabla 6-16: 14-BD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

14-BD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm²/gr)				
	% ADITIVO				
	NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%
1000 (809 s)	821	846	810	756	434
2000 (1618 s)	1560	1680	1580	1220	719
3000 (2427 s)	2240	2760	2740	2060	1090
4000 (3236 s)	2980	3470	3510	3260	1580
5000 (4045 s)	3430	4080	4280	4170	2330
6000 (4854 s)	3730	4480	5190	5060	3160
7000 (5663 s)	3920	4780	5600	5620	4560

Tabla 6-17: 14-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

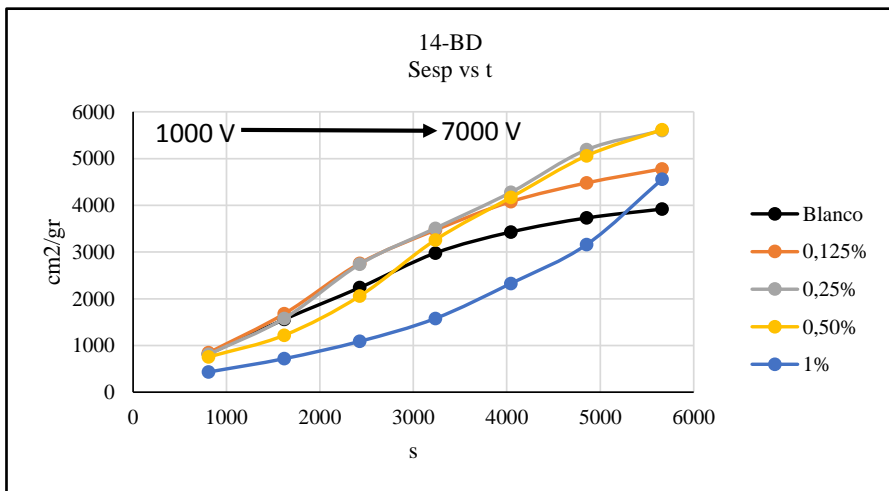
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



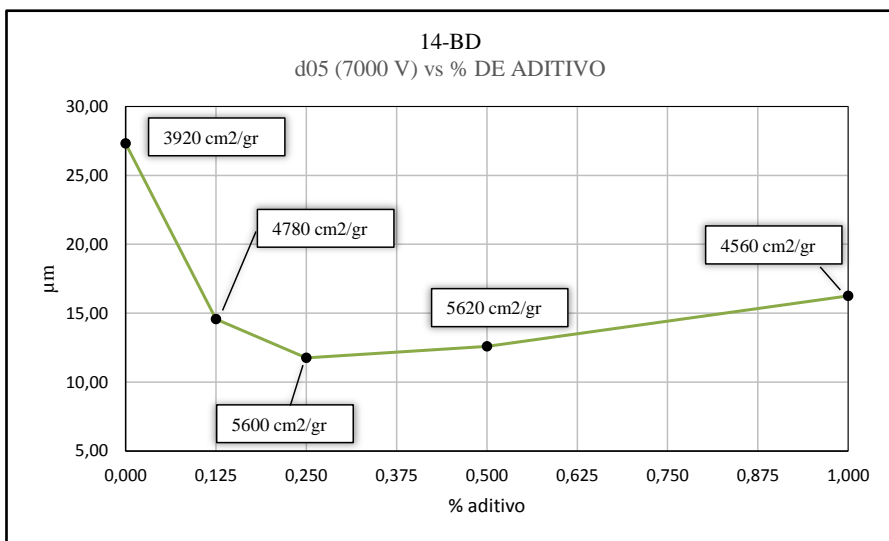
Gráfica 6-24: 14-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La **Gráfica 6-24** muestra claramente que 1% es una cantidad excesiva para este aditivo que sólo consigue mejorar el d05 del Blanco, a partir de las 5000 V (4045 s). El resto, mejoran al blanco en todas las cantidades; 0,50% se presenta también como una cantidad excesiva, según su comportamiento en las primeras vueltas y no logrando mejorar al 0,25% siendo este último el porcentaje óptimo en todo momento de la molienda por los resultados de la **Gráfica 6-25** y a 7000 V (5663 s) como puede comprobarse en la **Gráfica 6-26**.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-25: 14-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.



Gráfica 6-26: 14-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-2,3-diol

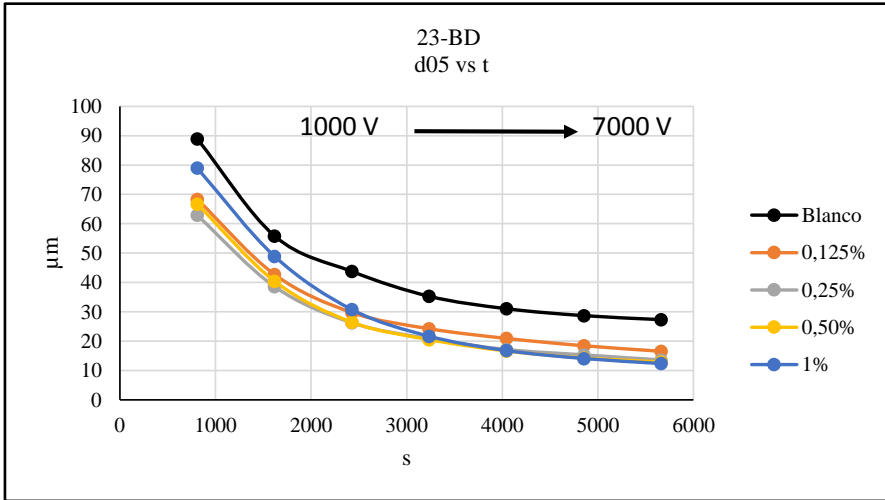
23-BD	TAMAÑO MEDIO DE PARTÍCULA d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	68,33	62,89	66,68	78,95
2000 (1618 s)	55,83	42,70	38,57	40,41	48,91
3000 (2427 s)	43,73	29,74	26,25	26,44	30,74
4000 (3236 s)	35,27	24,22	20,84	20,51	21,65
5000 (4045 s)	31,04	20,92	17,14	16,63	16,78
6000 (4854 s)	28,68	18,42	15,32	14,25	14,08
7000 (5663 s)	27,32	16,54	13,57	12,90	12,36

Tabla 6-18: 23-BD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

23-BD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	878	1020	915	614
2000 (1618 s)	1560	1620	1950	1920	1490
3000 (2427 s)	2240	2230	3010	3180	2730
4000 (3236 s)	2980	2980	3660	3900	3680
5000 (4045 s)	3430	3510	4250	4500	4320
6000 (4854 s)	3730	3980	4720	4930	4910
7000 (5663 s)	3920	4300	5450	5190	5370

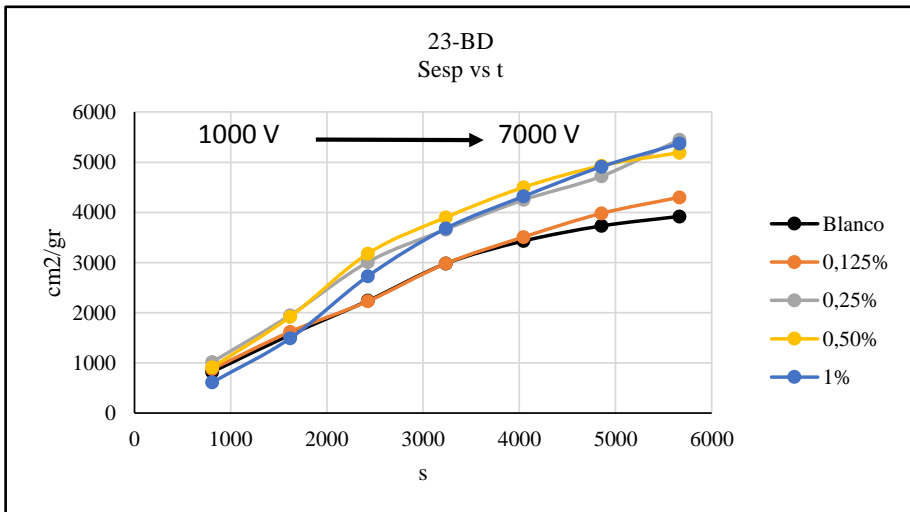
Tabla 6-19: 23-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



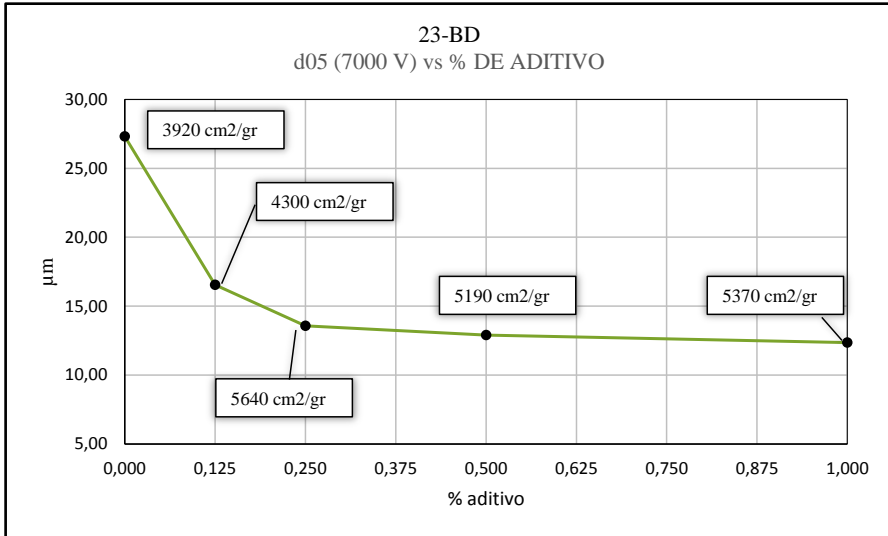
Gráfica 6-27: 23-BD: Variación de d_{05} con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

Como puede comprobarse en **Gráfica 6-27** todos los porcentajes mejoran los resultados del **Blanco**. La cantidad de 0,125% muestra peor comportamiento que el resto que presentan resultados similares como puede verse claramente en la **Gráfica 6-28**.



Gráfica 6-28: 23-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-29: 23-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

Según se muestra en la **Gráfica 6-29** los porcentajes 0,25%, 0,50% y 1% presentan un perfil de d05 prácticamente horizontal, el 0,25% se presenta como el óptimo para molturar a 7000 V por el resultado de Sesp más alta.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-1,2,4-triol

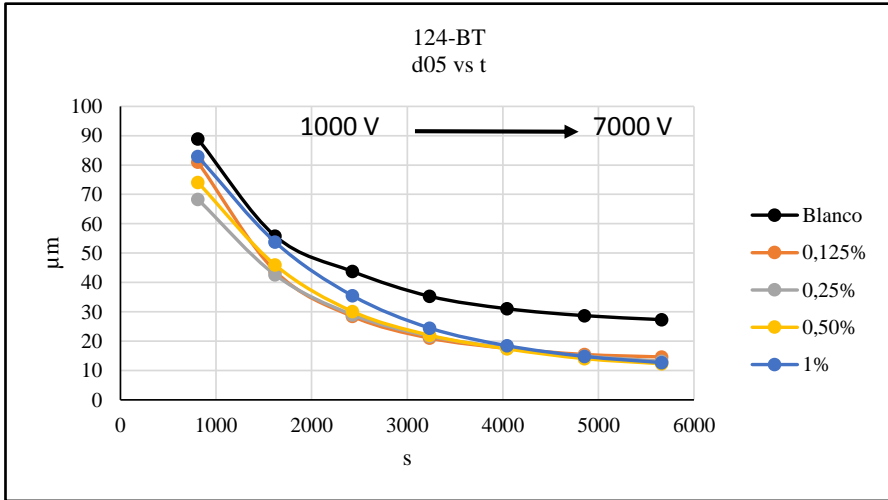
124-BT	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	81,02	68,34	74,13	82,96
2000 (1618 s)	55,83	43,85	42,61	45,97	53,76
3000 (2427 s)	43,73	28,43	29,00	30,11	35,48
4000 (3236 s)	35,27	21,03	21,67	22,00	24,45
5000 (4045 s)	31,04	17,56	17,72	17,36	18,44
6000 (4854 s)	28,68	15,46	14,92	14,04	14,80
7000 (5663 s)	27,32	14,60	13,15	12,29	12,67

Tabla 6-20: 124-BT: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

124-BT	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	938	823	629	468
2000 (1618 s)	1560	1870	1770	1460	1000
3000 (2427 s)	2240	2970	2930	2750	1960
4000 (3236 s)	2980	3760	3810	3730	3180
5000 (4045 s)	3430	4300	4540	4560	4040
6000 (4854 s)	3730	4690	5160	5360	4800
7000 (5663 s)	3920	4960	5640	5940	5250

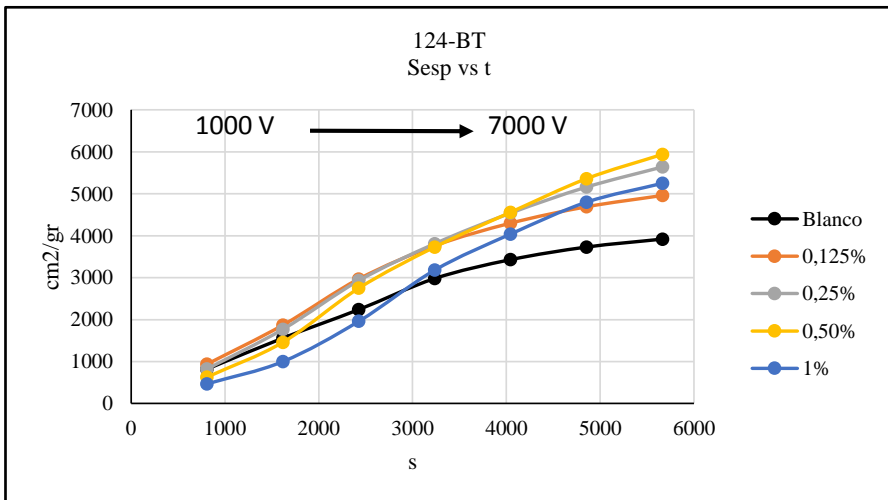
Tabla 6-21: 124-BT: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-30: 124-BT: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La **Gráfica 6-30** presenta una mejora en los tamaños medios en relación al **Blanco** con todos los porcentajes añadidos en el estudio. A 5000V (4045s) todos han presentado una efectividad similar.

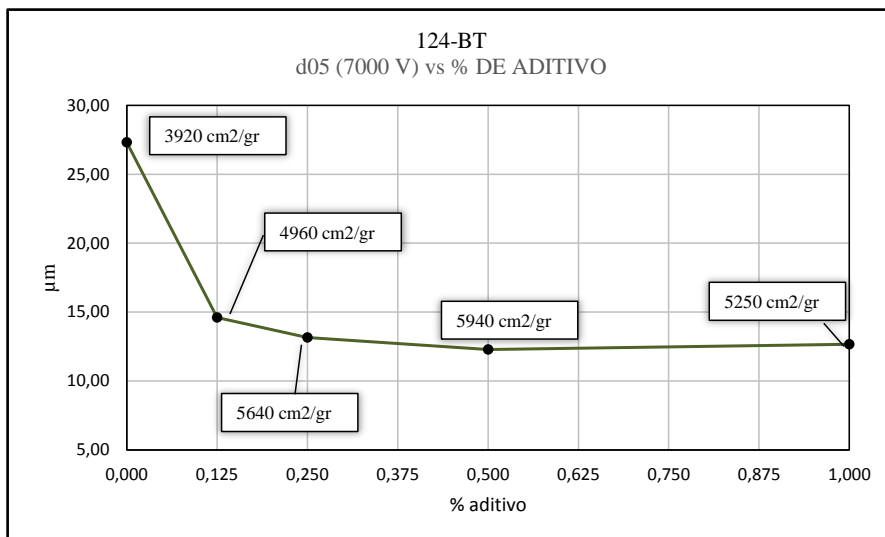


Gráfica 6-31: 124-BT: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Según la **Gráfica 6-31** las cantidades 0,125%, 0,25%, 0,50% exhiben similares resultados hasta 5000 V (4045 s) desde aquí y hasta el final las Sesp obtenidas se ordenan según cantidad de 1,2,4 Butanotriol. El 0,50% y el 1% comienzan presentando peor Sesp que el Blanco, aunque ambos la superan al avanzar la molienda.

A 7000 V, 0,25%, 0,50% y 1% se comportan de manera similar, al igual que ocurría con el 2,3 Butanodiol. La cantidad de 0,50% sería el óptimo. (**Gráfica 6-32**)



Gráfica 6-32: 124-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Pentan-1,2-diol

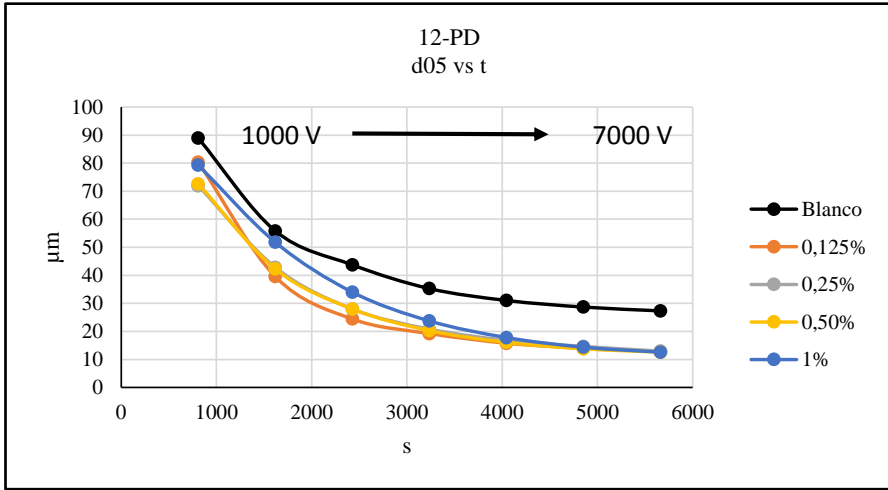
12-PD	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	80,37	71,96	72,64	79,30
2000 (1618 s)	55,83	39,53	42,82	42,26	51,79
3000 (2427 s)	43,73	24,42	28,00	27,98	34,00
4000 (3236 s)	35,27	19,23	20,81	20,30	23,73
5000 (4045 s)	31,04	15,78	16,82	16,09	17,81
6000 (4854 s)	28,68	13,89	14,64	13,80	14,37
7000 (5663 s)	27,32	12,94	12,96	12,58	12,57

Tabla 6-22: 12-PD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

12-PD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	945	763	734	505
2000 (1618 s)	1560	2110	1620	1620	972
3000 (2427 s)	2240	3470	2772	2690	1940
4000 (3236 s)	2980	4070	3540	3520	3100
5000 (4045 s)	3430	4470	4230	4300	3970
6000 (4854 s)	3730	4730	4770	4840	4720
7000 (5663 s)	3920	5090	5200	5390	5220

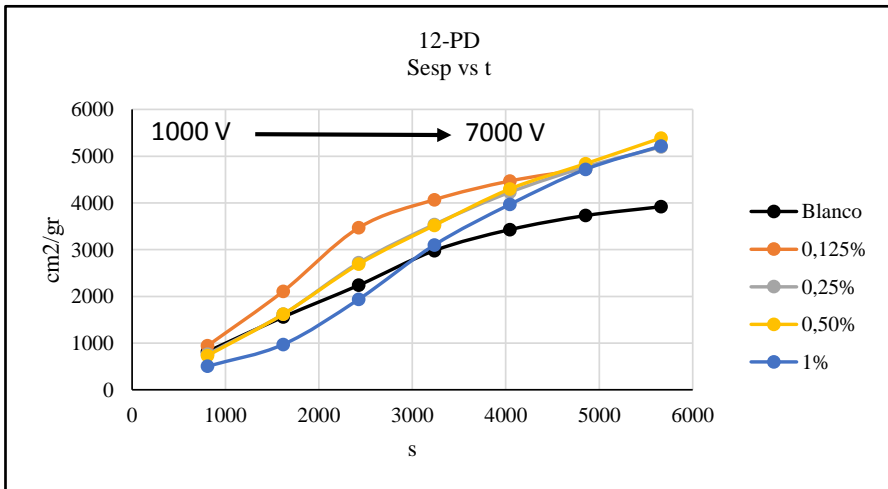
Tabla 6-23: 12-PD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-33: 12-PD: Variación de d_{05} con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

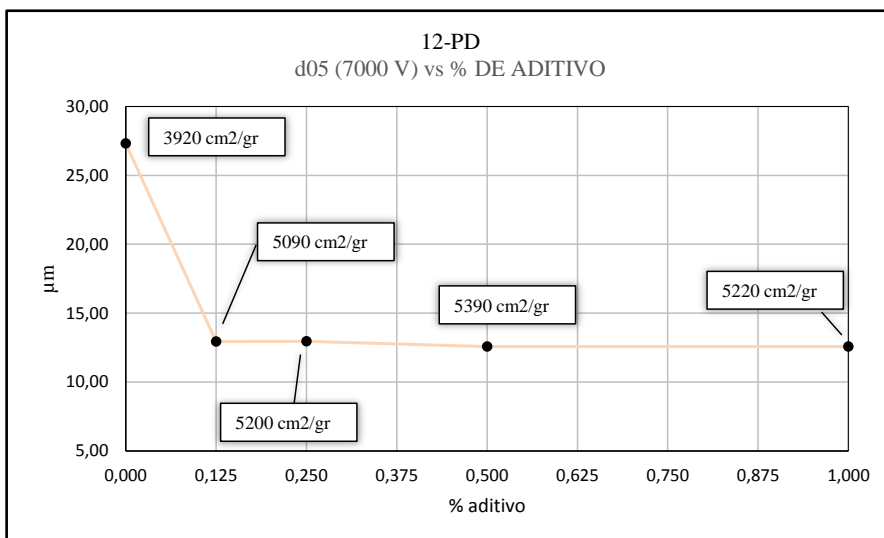
Según se comprueba en la **Gráfica 6-33** todos los porcentajes mejoran los resultados de d_{05} del Blanco. Añadir 0,25% o 0,50% parece no mostrar diferencias desde el principio de la molienda hasta el final.



Gráfica 6-34: 12-PD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

En la **Gráfica 6-34** se observa que el 0,125% tiene un comportamiento muy bueno desde las primeras 2000 V (1618 s) de molienda en relación al Blanco. Las cantidades 0,25% y 0,50% prácticamente hacen lo mismo todo el tiempo de molienda y las primeras 2000 V (1618 s) no mejoran el Blanco. El 1% se presenta de nuevo como el que menor Sesp proporciona al principio, bastante peor que el Blanco hasta las 4000 V (3236 s). Se acerca al resto a partir de las 6000 V (4854 s).



Gráfica 6-35: 12-PD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

El resultado tras 7000 V (4854 s), como puede apreciarse en la **Gráfica 6-35**, es similar para todos los porcentajes de 1,2 Pentanodiol añadidos.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Xilitol (Petan-1,2,3,4,5-pentol)

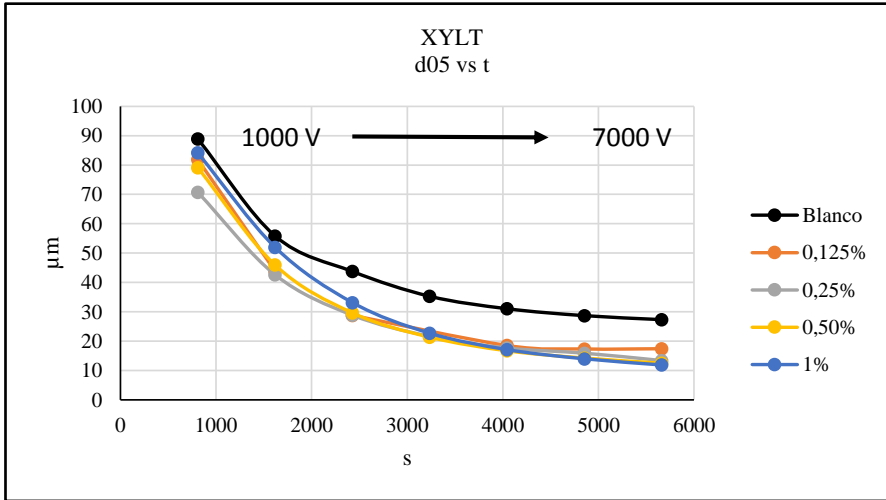
XYLT	d(0,5) μm				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	81,89	70,74	79,10	84,15
2000 (1618 s)	55,83	43,87	42,61	45,94	51,98
3000 (2427 s)	43,73	28,79	28,84	29,62	33,13
4000 (3236 s)	35,27	-	21,63	21,34	22,70
5000 (4045 s)	31,04	18,51	17,66	16,71	17,10
6000 (4854 s)	28,68	17,33	15,89	14,22	13,98
7000 (5663 s)	27,32	17,41	13,38	12,48	11,87

Tabla 6-24: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

XYLT	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	872	811	609	528
2000 (1618 s)	1560	1810	1710	1490	1100
3000 (2427 s)	2240	2850	2810	2710	1990
4000 (3236 s)	2980	-	3610	3630	3130
5000 (4045 s)	3430	3890	4310	4440	3990
6000 (4854 s)	3730	4140	4770	5070	4670
7000 (5663 s)	3920	4820	5400	5520	5290

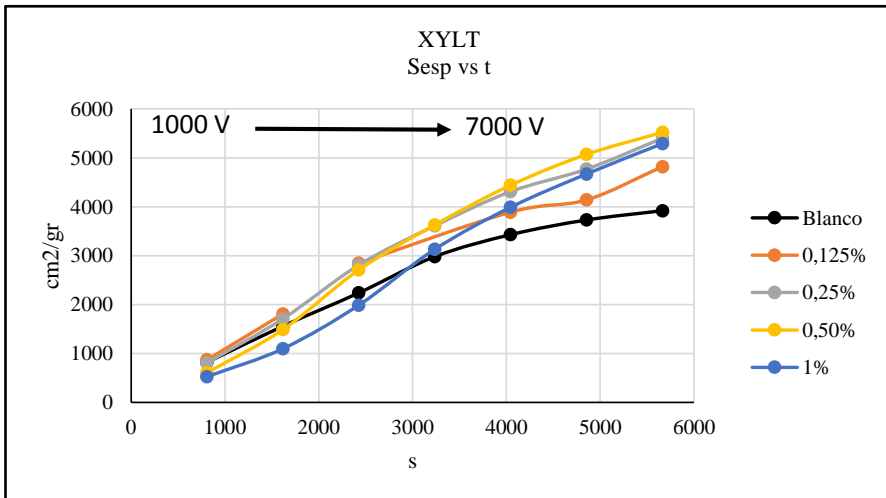
Tabla 6-25: XYLT: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-36: XYLT: Variación de d_{05} con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

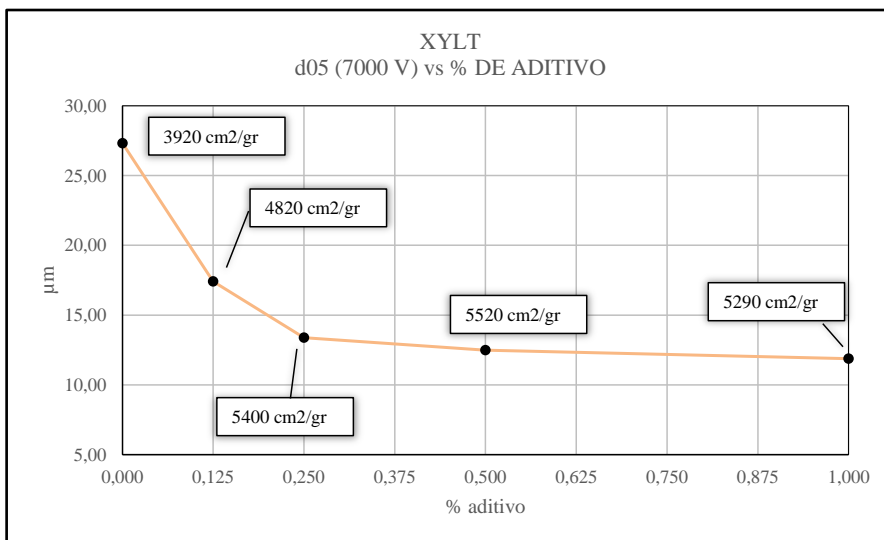
Según la **Gráfica 6-36** el 0,125%, 0,25% y 0,50% muestran valores de d_{05} muy igualados durante todo el tiempo de molienda. El 1% da peores d_{05} al principio y mejora a partir de las 4000 V (3236 s).



Gráfica 6-37: XYLT: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Los datos de Sesp de la **Gráfica 6-37** dan como peor porcentaje el 0,125%, el 0,25% y el 0,50% nuevamente son parecidos aunque el 0,50% al principio es peor incluso que el Blanco. Con 1% de Xilitol, las superficies específicas hasta las 4000 V (3236 s) son peores que las del Blanco, a partir de ahí mejora hasta situarse al final el valores cercanos al 0,25%.



Gráfica 6-38: XYLT: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

Tras 7000 V con Xilitol, se obtienen d05 muy similares entre 0,25%, 0,50% y 1% la cantidad de aditivo que mejor resultado presenta por Sesp es 0,50% según se puede observar en la Gráfica 6-38.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Hexan-1,6-diol

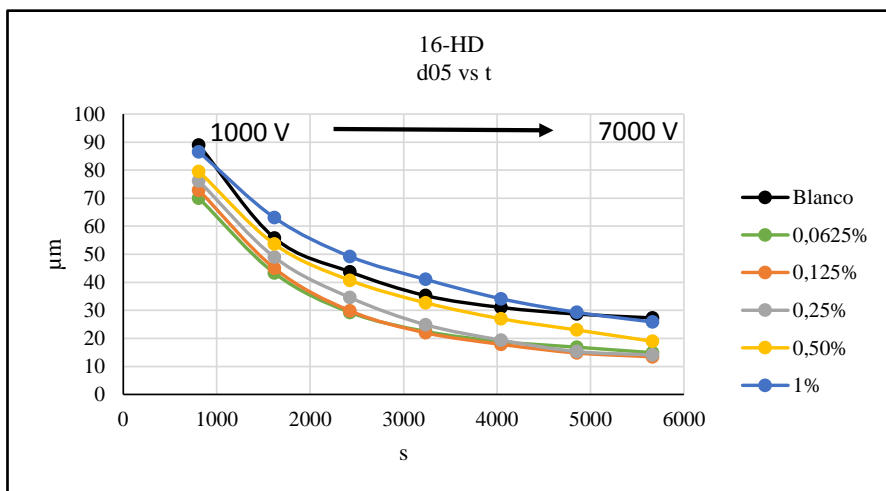
16-HD	d(0,5) μm					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	70,03	72,87	76,15	79,56	86,52
2000 (1618 s)	55,83	43,27	45,00	48,96	53,63	63,05
3000 (2427 s)	43,73	29,27	29,82	34,56	40,70	49,21
4000 (3236 s)	35,27	22,5	22,01	24,87	32,71	41,04
5000 (4045 s)	31,04	18,88	17,87	19,38	27,00	34,13
6000 (4854 s)	28,68	16,86	14,80	15,32	23,00	29,30
7000 (5663 s)	27,32	14,92	13,45	14,09	18,97	25,86

Tabla 6-26: 16-HD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

16 HD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	909	792	622	516	429
2000 (1618 s)	1560	1680	1580	1140	861	648
3000 (2427 s)	2240	2510	2650	1920	1370	848
4000 (3236 s)	2980	3290	3410	2770	1870	1030
5000 (4045 s)	3430	3830	4010	3610	2780	1370
6000 (4854 s)	3730	4380	4630	4320	3440	1720
7000 (5663 s)	3920	4920	5030	4680	4110	2070

Tabla 6-27: 16-HD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

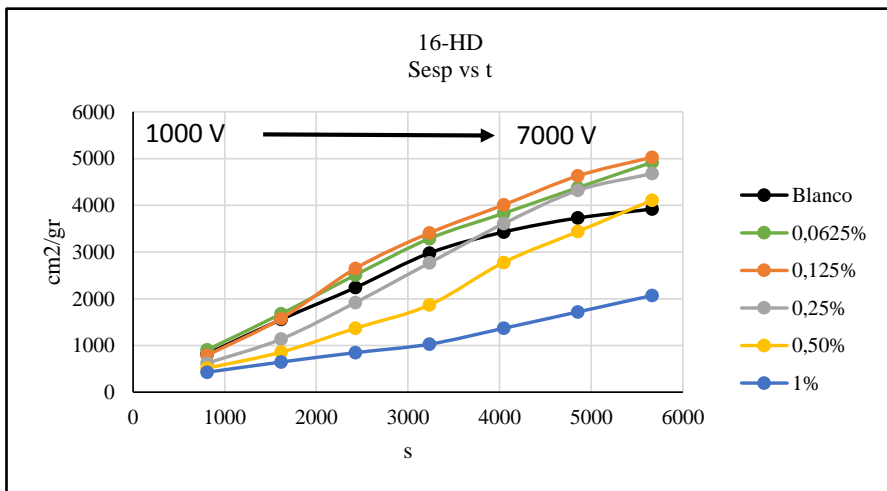
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



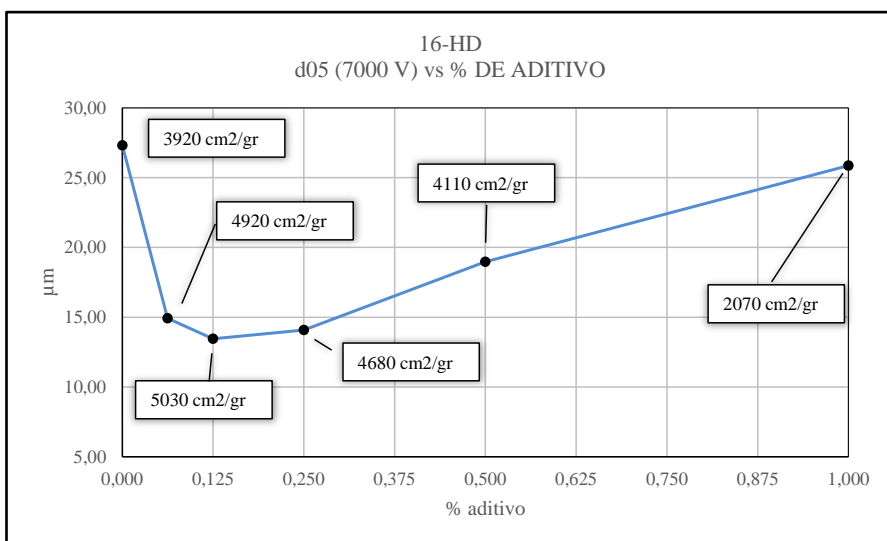
Gráfica 6-39: 16-HD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La **Gráfica 6-39** muestra que el d05 para las cantidades más bajas de aditivo (0,0625% y 0,125% en este caso) son las que menores valores consiguen durante todo el tiempo seguidas muy de cerca por 0,25%. Al añadir 0,50% d05 presenta valores muy similares al Blanco hasta las 5000 V (4045 s). El 1% es claramente el peor durante toda la molienda como se confirma en la **Gráfica 6-40**. En dicha gráfica se ve que 0,0625% y 0,125% son los que mejores superficies específicas alcanzan durante todo el tiempo. Puede comprobarse también el mal comportamiento con 0,50% de 1,6 Hexanodiol que sólo consigue mejorar la Sesp del Blanco en las últimas 7000 V (5663 s).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-40: 16-HD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.



Gráfica 6-41: 16-HD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

La curva de la **Gráfica 6-41** muestra que el óptimo, tanto de d05 como de Sesp, se sitúa en el 0,125% tras molturar 7000 V.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Decan-1-ol

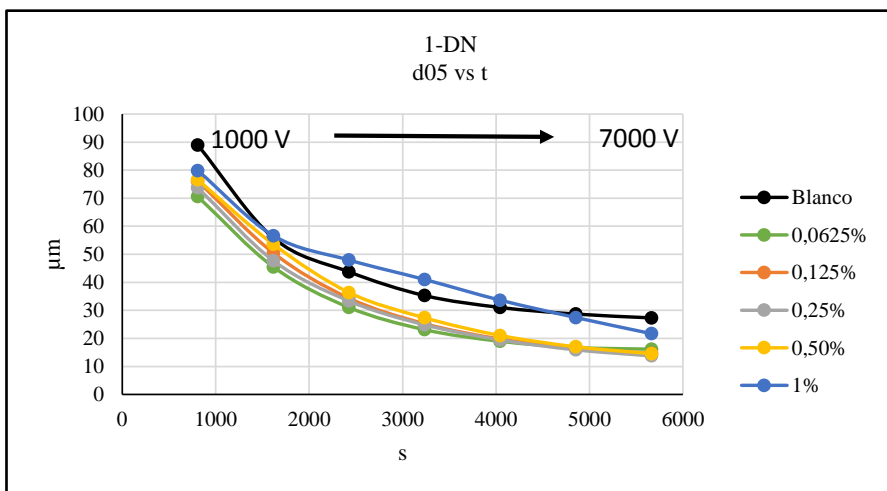
1-DN	d(0,5) μm					
	% ADITIVO					
	NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%
1000 (809 s)	88,93	70,55	76,07	73,71	76,55	79,85
2000 (1618 s)	55,83	45,47	50,46	47,70	53,55	56,62
3000 (2427 s)	43,73	31,03	34,33	33,34	36,36	47,94
4000 (3236 s)	35,27	23,11	25,25	24,84	27,35	41,01
5000 (4045 s)	31,04	18,97	19,79	19,48	21,04	33,63
6000 (4854 s)	28,68	16,77	16,54	15,92	17,01	27,44
7000 (5663 s)	27,32	16,15	14,65	13,77	14,54	21,70

Tabla 6-28: 1-DN: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

1-DN	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm²/gr)					
	% ADITIVO					
	NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%
1000 (809 s)	821	762	685	678	617	473
2000 (1618 s)	1560	1320	1100	1180	996	679
3000 (2427 s)	2240	2050	1760	1780	1650	952
4000 (3236 s)	2980	2960	2380	2460	2140	1140
5000 (4045 s)	3430	3590	3290	3220	2980	1730
6000 (4854 s)	3730	4200	3840	3840	3590	2100
7000 (5663 s)	3920	4740	4270	4320	4120	2970

Tabla 6-29: 1-DN: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

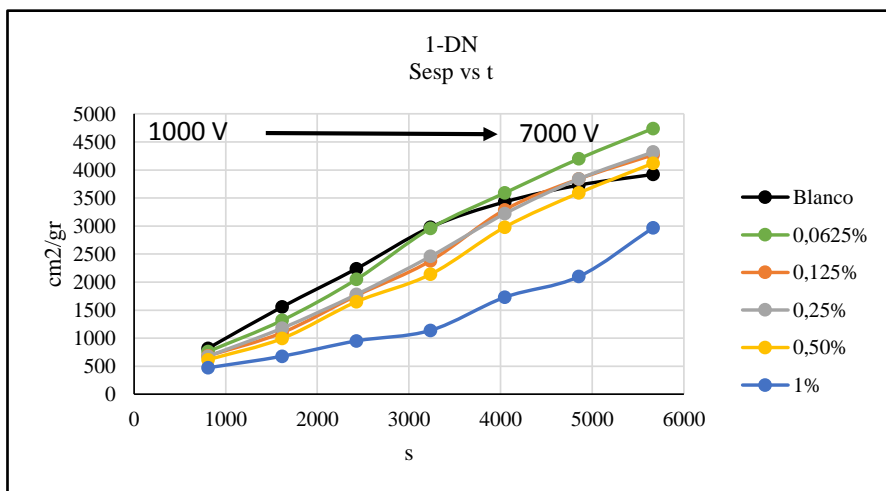


Gráfica 6-42: 1-DN: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

En la gráfica **Gráfica 6-42** se ve que los porcentajes 0,0625%, 0,125% y 0,50% a partir de las 5000 V (4045 s) empieza a presentar valores similares de d05. El 1% exhibe d05 parecidos al Blanco que mejora levemente al llega a las 6000 V (4854 s).

Este aditivo, que presenta una larga cadena de 10 carbonos, se ha comportado de manera más o menos aceptable con 0,0625% y mal en el resto.

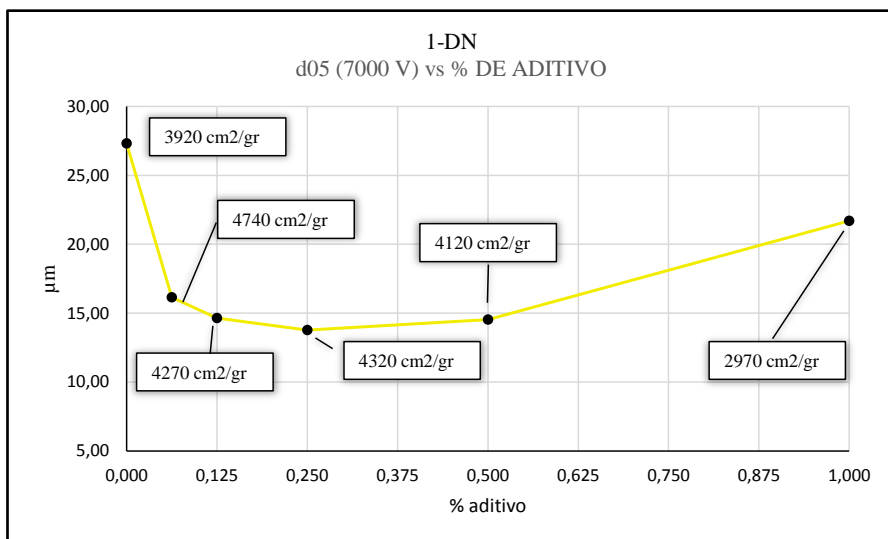
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-43: 1-DN: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

La **Gráfica 6-43** muestra a simple vista lo mal que funciona este aditivo para todos los porcentajes. El 0,0625% alcanza al Blanco a las 4000 V (3236 s). El resto, excepto el 1%, hasta ser molturados por 6000 V (4854 s), no sobrepasan la superficie específica del Blanco o no lo hacen con una marcada diferencia. El 1% es claramente un porcentaje no efectivo, al menos hasta 7000 V (5663 s).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-44: 1-DN: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

La **Gráfica 6-44** aclara los resultados a 7000 V, 0,0625% es el óptimo en Sesp aunque d05 no es el más bajo. 1% se aleja claramente de los valores de los porcentajes menores y queda muy por debajo incluso del Blanco.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Decan-1,2-diol

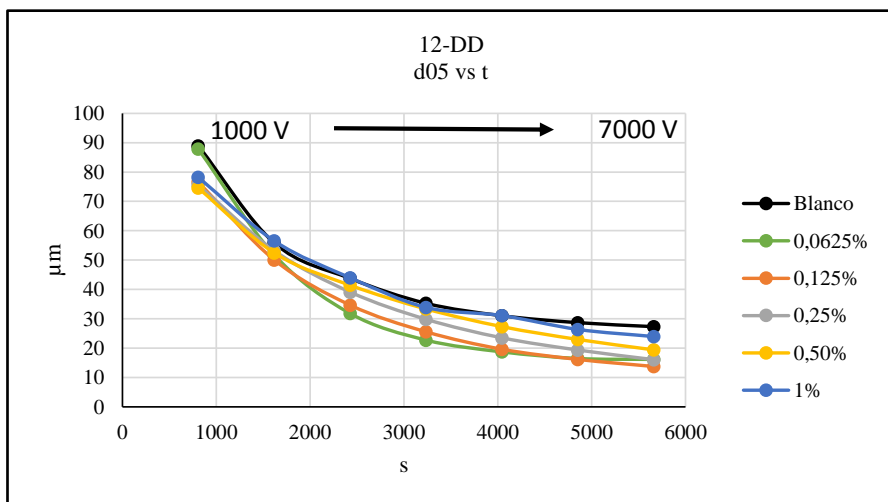
12-DD	d(0,5) μm					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	88,93	87,81	76,58	75,57	74,55	78,22
2000 (1618 s)	55,83	51,74	50,06	53,21	52,45	56,53
3000 (2427 s)	43,73	31,81	34,66	39,10	41,43	43,99
4000 (3236 s)	35,27	22,73	25,56	29,83	33,35	33,87
5000 (4045 s)	31,04	18,72	19,62	23,51	27,32	31,09
6000 (4854 s)	28,68	16,47	16,15	19,35	22,95	26,37
7000 (5663 s)	27,32	16,15	13,74	16,08	19,40	23,94

Tabla 6-30: 12-DD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.

1-DD	SUPERFICIE ESPECÍFICA (cm^2/gr)					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	821	832	681	728	760	822
2000 (1618 s)	1560	1430	1200	969	1000	1040
3000 (2427 s)	2240	2370	1780	1470	1190	1210
4000 (3236 s)	2980	3270	2650	1950	1530	1560
5000 (4045 s)	3430	3850	3380	2540	1960	1840
6000 (4854 s)	3730	4250	4050	3130	2330	2130
7000 (5663 s)	3920	4680	4640	3680	3000	2800

Tabla 6-31: 12-DD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.

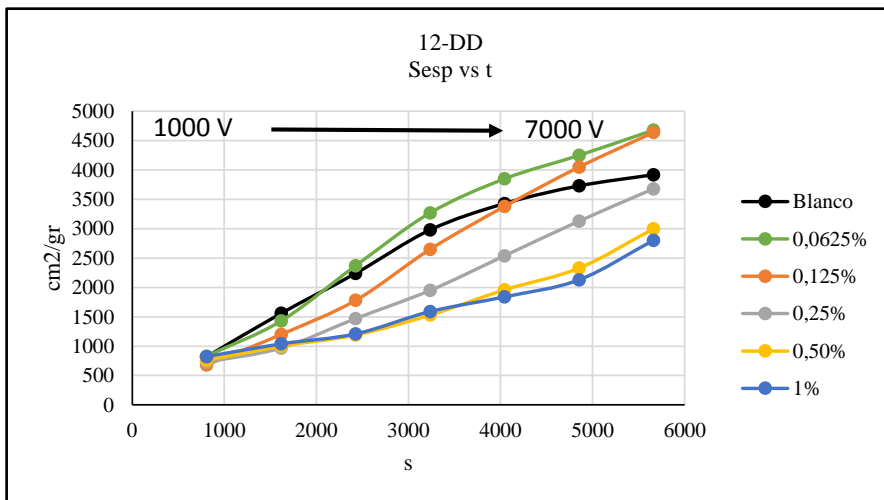
CAPÍTULO 6: RESULTADOS



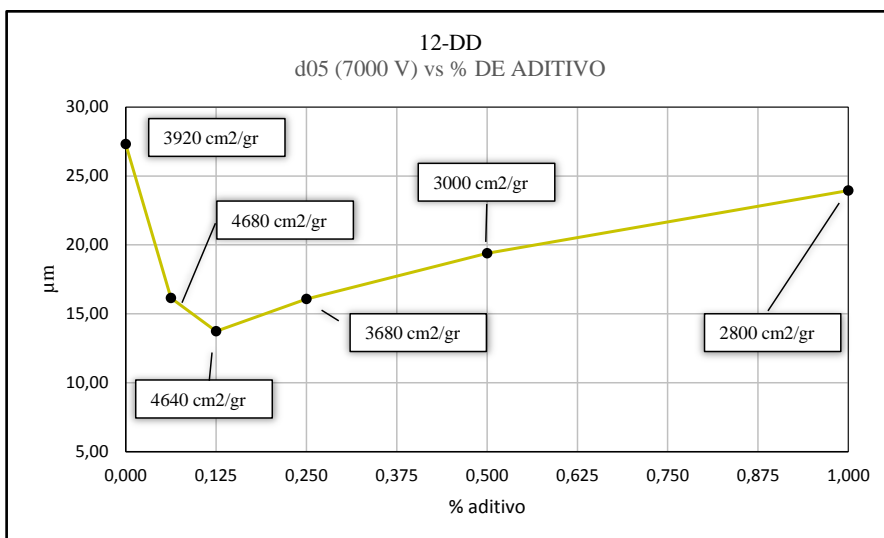
Gráfica 6-45: 12-DD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.

En la **Gráfica 6-45**, el Decan-1,2-diol parece que se ordena según el porcentaje de aditivo, de forma que las cantidades más pequeñas dan mejores d05. En la **Gráfica 6-46** se comprueba que añadir 0,0625% proporciona las mejores superficies específicas en todo momento aunque en relación al Blanco es a partir de las 2000 V (5663 s). El 0,125% hasta las 5000 V (4045 s) no mejora al Blanco y finalmente alcanza al 0,0625% a las 7000 V (5663 s). El resto de porcentajes, en las 7000 V, no consiguen mejorar el la superficie específica del Blanco.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-46: 12-DD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.



Gráfica 6-47: 12-DD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.

La curva de la **Gráfica 6-47** presenta con más claridad que las cantidades óptimas de d05 y Sesp para molturar 7000 V son 0,0625% y 0,125%, las más bajas y que una cantidad alta de este aditivo perjudica mucho en la molienda.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.4 Consumo eléctrico

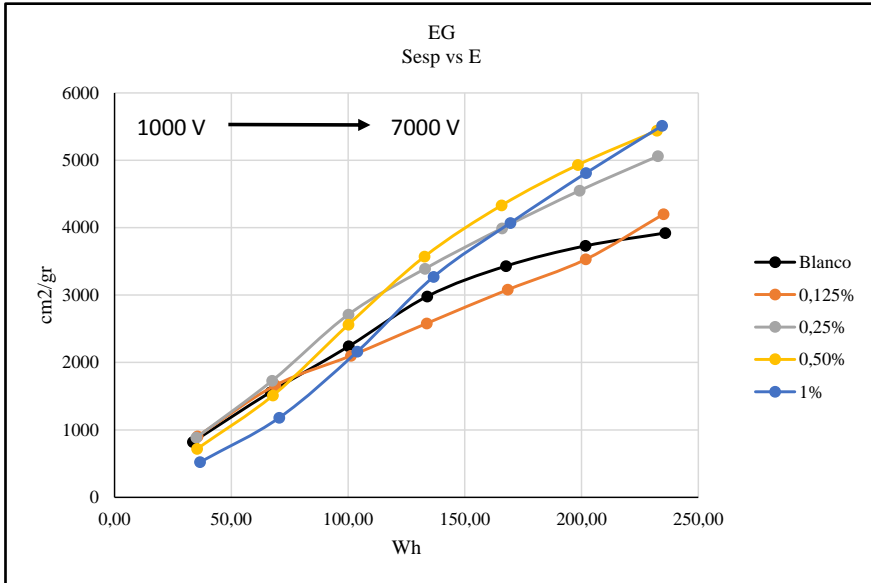
Las tablas que se presentan seguidamente contienen los consumos eléctricos registrados para todos los aditivos estudiados, porcentajes y número de vueltas. Se han correlacionado los resultados de Sesp y consumo eléctrico (gráficas 6-49 hasta 6-61) de todos los aditivos y todos los porcentajes para verificar la eficiencia energética de la molienda, representada por la cantidad de superficie que se obtenida tras consumir una cierta cantidad de energía.

Etilenglicol

EG	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,50	35,00	35,30	36,60
2000 (1618 s)	66,80	68,80	67,50	67,80	70,50
3000 (2427 s)	100,30	101,20	100,10	100,10	103,90
4000 (3236 s)	133,90	133,70	132,90	132,70	136,60
5000 (4045 s)	167,60	168,40	165,90	165,70	169,50
6000 (4854 s)	201,70	201,80	199,20	198,40	201,90
7000 (5663 s)	235,80	235,10	232,70	232,30	234,50

Tabla 6-32: Consumo eléctrico del cemento EG.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-48: EG: Eficiencia energética.

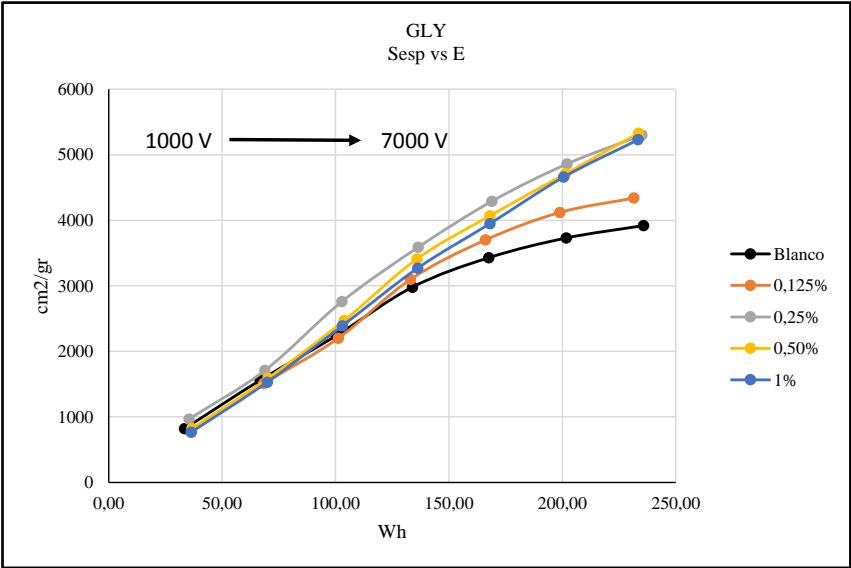
En la Gráfica 6-48 puede observarse que si por ejemplo hubiera que moler solo 3000 V, el porcentaje que más superficie ha creado con la misma energía ha sido el 0,25% (100,10 Wh, 2240 cm²/gr). Sobre las 5000 V (165,70 Wh, 4330 cm²/gr) el 0,50% es el más eficiente y a 7000 V (234,50 Wh, 5510 cm²/gr) el 1% ha sido el más eficiente y el Blanco el que menos.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Glicerina

GLY	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,40	35,40	36,70	36,40
2000 (1618 s)	66,80	68,30	68,90	70,20	69,90
3000 (2427 s)	100,30	101,20	102,80	103,80	103,00
4000 (3236 s)	133,90	133,10	136,50	135,90	136,20
5000 (4045 s)	167,60	166,10	168,90	168,10	168,10
6000 (4854 s)	201,70	198,90	202,00	201,40	200,60
7000 (5663 s)	235,80	231,50	235,10	233,60	233,40

Tabla 6-33: Consumo eléctrico del cemento GLY.



Gráfica 6-49: GLY: Eficiencia energética.

Según lo representado en la

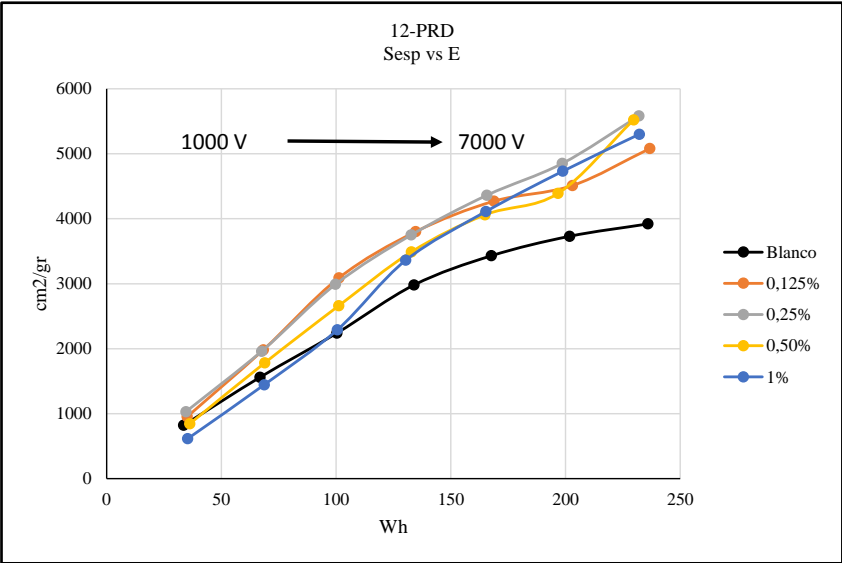
CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Gráfica 6-49, la cantidad más eficiente durante caso todo el tiempo es 0,25%, sólo al llegar a las 7000V (233,60 Wh, 5330 cm²/gr) el 0,50% ha conseguido más Sesp con la energía consumida.

Propan-1,2-diol

12-PRD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,00	34,50	36,20	35,20
2000 (1618 s)	66,80	68,20	67,50	68,80	68,60
3000 (2427 s)	100,30	101,20	99,70	101,10	100,50
4000 (3236 s)	133,90	134,60	132,70	132,80	130,30
5000 (4045 s)	167,60	168,70	165,60	164,80	165,20
6000 (4854 s)	201,70	202,90	198,50	196,70	198,70
7000 (5663 s)	235,80	236,70	231,90	229,60	232,10

Tabla 6-34: Consumo eléctrico del cemento 12-PRD.



Gráfica 6-50: 12-PRD: Eficiencia energética.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

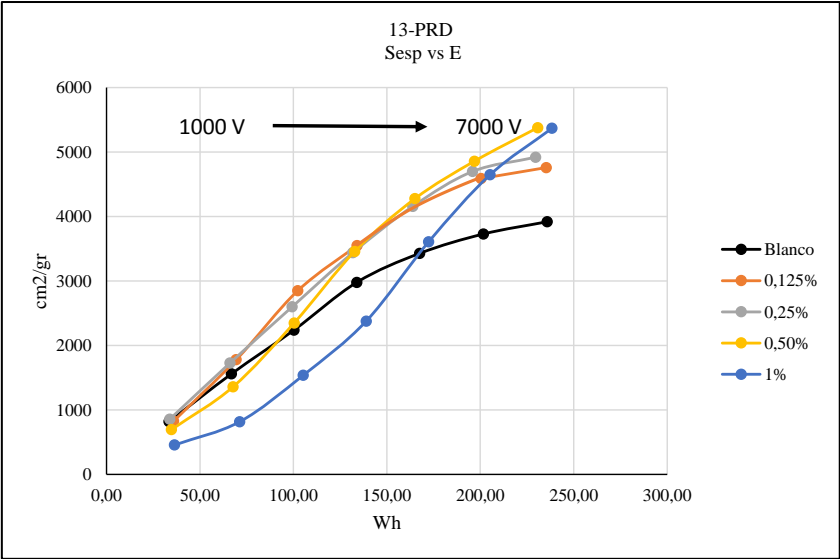
Al usar Propan-1,2-diol molturar hasta 5000 V con 0,25% (165,60 Wh, 4360 cm²/gr) ó 0,125% (168,70 Wh, 4270 cm²/gr) es más eficiente. Al llegar hasta 7000 V 0,25% (231,90 Wh, 5580 cm²/gr) y 0,50% (229,60Wh, 5520 cm²/gr) dan resultados semejantes para una similar cantidad de energía.

Propan-1,3-diol

13-PRD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,90	33,80	34,70	36,40
2000 (1618 s)	66,80	69,40	66,10	67,70	71,20
3000 (2427 s)	100,30	102,30	99,30	100,40	105,30
4000 (3236 s)	133,90	134,10	131,80	132,80	139,00
5000 (4045 s)	167,60	167,30	163,90	165,10	172,40
6000 (4854 s)	201,70	200,40	195,90	196,90	205,30
7000 (5663 s)	235,80	235,30	229,60	230,80	238,40

Tabla 6-35: Consumo eléctrico del cemento 13-PRD.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-51: 13-PRD: Eficiencia energética.

La molienda con 0,125% (134,10 Wh, 3550 cm²/gr) y 0,25% (131,80 Wh, 3440 cm²/gr) de Propan-1,3-diol presenta una eficiencia energética análoga durante las primeras 4000 V y al final de 7000 V 0,25% es más eficiente. El aditivo al 0,50% da peores resultados que el Blanco hasta que a las 3000 V empieza a mostrarse más eficiente y termina siendo un porcentaje óptimo para molturar 7000 V concluyéndose que para molturar con 7000 V el 0,50% es la cantidad óptima.

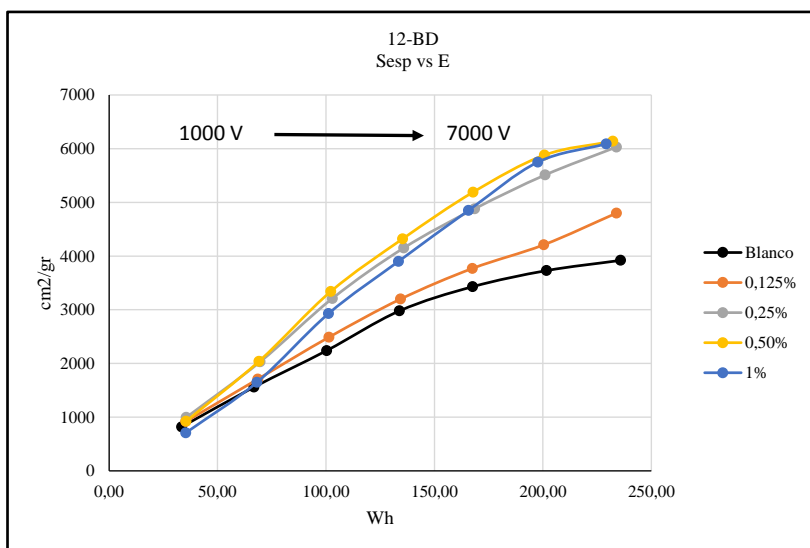
Butan-1,2-diol

12-BD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,40	35,60	35,50	35,40
2000 (1618 s)	66,80	68,60	69,60	69,10	68,20
3000 (2427 s)	100,30	101,40	102,90	102,20	101,20
4000 (3236 s)	133,90	134,40	135,80	135,30	133,40

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

5000 (4045 s)	167,60	167,50	168,50	167,80	165,70
6000 (4854 s)	201,70	200,40	201,00	200,70	197,70
7000 (5663 s)	235,80	233,90	233,90	232,20	229,20

Tabla 6-36: Consumo eléctrico del cemento 12-BD.



Gráfica 6-52: 12-BD: Eficiencia energética.

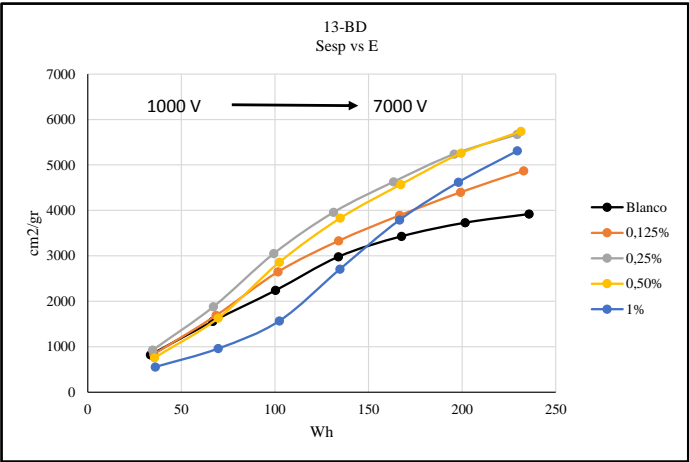
Según se observa en la **Gráfica 6-52** la cantidad de 0,50% de 1,2 Butanodiol presenta una buena eficiencia desde el principio de la molienda hasta el final. A partir de las 3000 V todos menos el Blanco y el aditivo al 0,125% presentan buenos resultados siempre encabezado por el aditivo al 0,50% hasta que a 7000 V prácticamente 0,25%, 0,50% y 1% son prácticamente igual de eficientes.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Butan-1,3-diol

13-BD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,30	34,70	35,70	36,10
2000 (1618 s)	66,80	68,60	67,10	69,70	69,70
3000 (2427 s)	100,30	101,70	99,40	102,40	102,40
4000 (3236 s)	133,90	134,00	131,40	134,90	134,80
5000 (4045 s)	167,60	166,60	163,40	167,20	166,60
6000 (4854 s)	201,70	199,20	195,80	199,50	198,00
7000 (5663 s)	235,80	232,90	229,40	231,40	229,50

Tabla 6-37: Consumo eléctrico del cemento 13-BD.



Gráfica 6-53: 13-BD: Eficiencia energética.

La **Gráfica 6-53** exhibe que el 0,125% es el menos eficiente, aunque es mejor que el Blanco. Los porcentajes 0,25% y 0,50% se presentan como los más eficientes y al final prácticamente alcanzan los mismos resultados. El aditivo al 1% da una evolución de las Sesp peor que el Blanco a números

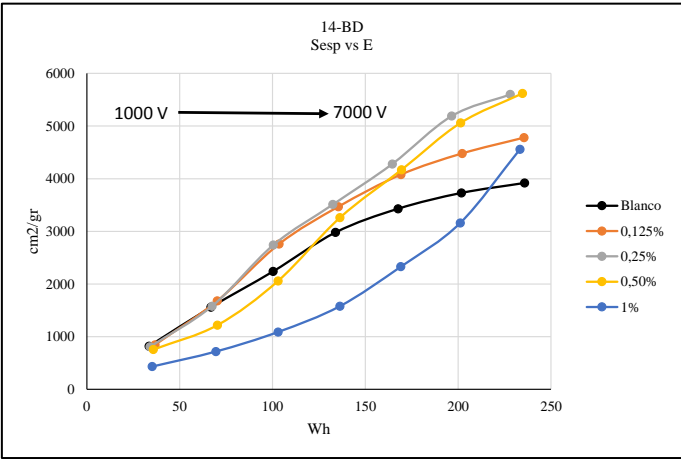
CAPÍTULO 6: RESULTADOS

bajos de vueltas hasta que a partir de las 4000 V mejora y al final es más eficiente que el 0,125%.

1,4 Butanodiol

14-BD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	36,70	34,00	35,80	35,20
2000 (1618 s)	66,80	70,20	67,40	70,30	69,50
3000 (2427 s)	100,30	103,50	100,40	103,00	103,00
4000 (3236 s)	133,90	135,50	132,50	136,30	136,30
5000 (4045 s)	167,60	169,20	164,50	169,50	169,10
6000 (4854 s)	201,70	202,10	196,50	201,30	201,10
7000 (5663 s)	235,80	235,40	228,00	234,60	233,30

Tabla 6-38: Consumo eléctrico del cemento 14-BD.



Gráfica 6-54: 14-BD: Eficiencia energética.

La **Gráfica 6-54** muestra que eficiencia energética del butano-1,4-diol 0,25% es la mejor desde el principio de la molturación. Al 0,125% es también

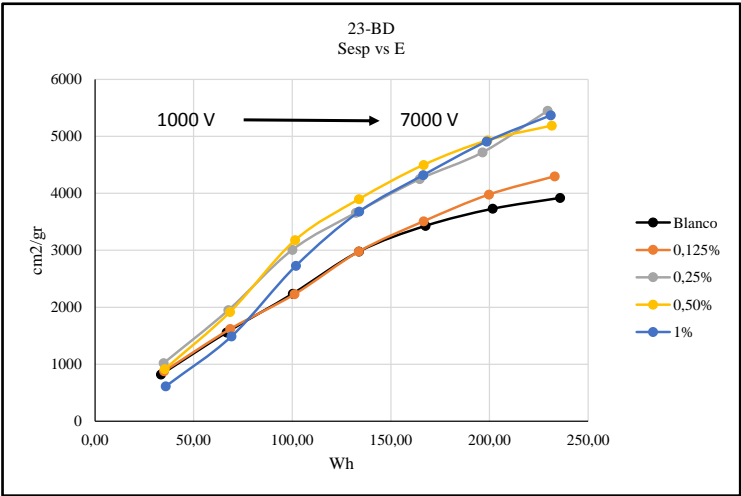
CAPÍTULO 6: RESULTADOS

muy eficaz 4000 V cuando es sobrepasado por el 0,50%. El 1% de este aditivo empieza a ser eficiente a partir de las 7000 V.

Butan-2,3-diol

23BD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,10	34,80	35,40	35,90
2000 (1618 s)	66,80	68,60	67,60	68,50	69,20
3000 (2427 s)	100,30	101,20	100,10	101,50	101,90
4000 (3236 s)	133,90	133,80	132,30	133,90	134,00
5000 (4045 s)	167,60	166,60	164,60	166,60	166,40
6000 (4854 s)	201,70	199,80	196,50	199,00	198,60
7000 (5663 s)	235,80	233,10	229,50	231,60	231,10

Tabla 6-39: Consumo eléctrico del cemento 23-BD.



Gráfica 6-55: 23-BD: Eficiencia energética.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

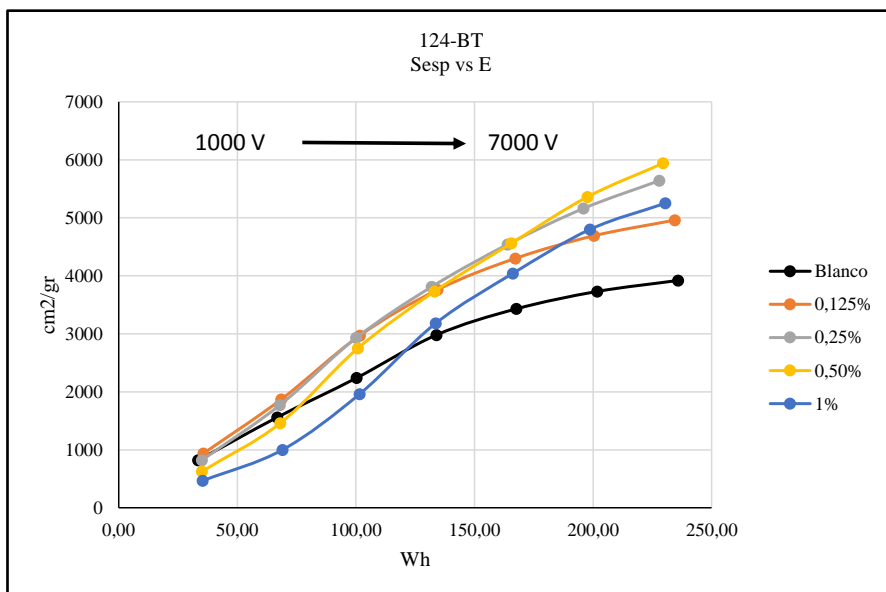
El butan-2,3-diol añadido al clinker al 0,25% y 0,50% muestra en la **Gráfica 6-55** eficiencias similares hasta el final. A 1% de aditivo se obtienen Sesp inferiores a todo y a las 4000 V ya es igual de eficiente que al 0,25% y a las 7000 V es prácticamente igual de eficiente que al 0,25% y al 0,50%. El aditivo al 0,125% es el menos eficiente y, sólo mejora respecto al Blanco a partir de las 5000 V.

Butan-1,2,4 -triol

124-BT	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,70	35,10	35,10	35,40
2000 (1618 s)	66,80	68,50	67,90	68,10	69,00
3000 (2427 s)	100,30	101,60	100,10	100,80	101,50
4000 (3236 s)	133,90	134,40	131,90	133,10	133,60
5000 (4045 s)	167,60	167,20	163,90	165,50	166,10
6000 (4854 s)	201,70	200,30	195,90	197,60	198,70
7000 (5663 s)	235,80	234,40	227,90	229,50	230,40

Tabla 6-40: Consumo eléctrico del cemento 124-BT.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-56: 124-BT: Eficiencia energética.

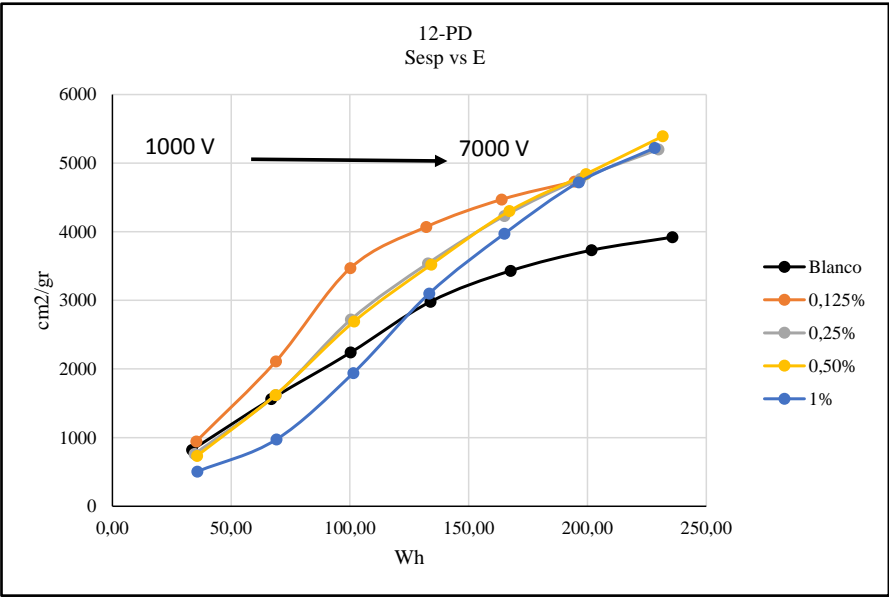
La representación de la eficiencia energética del butan-1,2,4-triol descrita en la **Gráfica 6-56**, muestra que los aditivos a porcentajes 0,125% y 0,25% tienen eficiencias similares hasta las 4000 V, donde la pendiente de la curva del 0,125% decrece llegando a una eficiencia más baja que ningún otro aditivo a las 7000 V. Al 0,50% y al 1% empiezan siendo menos eficientes que el Blanco y a 2000 V y 4000 V respectivamente lo sobrepasan. Al 0,50% de aditivo se hace tan eficiente como al 0,25% y al final lo sobrepasa. Al 1% mejora los resultados con aditivo al 0,125% y a partir de 6000 V.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Pentan-1,2-diol

12-PD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,30	34,60	35,60	35,70
2000 (1618 s)	66,80	68,80	68,80	68,60	69,00
3000 (2427 s)	100,30	100,20	100,40	101,70	101,40
4000 (3236 s)	133,90	132,10	132,90	134,20	133,40
5000 (4045 s)	167,60	163,90	165,00	167,10	165,00
6000 (4854 s)	201,70	194,50	197,10	199,40	196,30
7000 (5663 s)	235,80	226,10	229,90	231,70	228,30

Tabla 6-41: Consumo eléctrico del cemento 12-PD.



Gráfica 6-57: 12-PD: Eficiencia energética

Según se observa en la **Gráfica 6-57**, todos los porcentajes dan un resultado similar. Al 0,125% muestra mejores eficiencias hasta 5000 V (163,90 Wh, 4470 cm²/gr) donde se obtienen los mismos resultados que con el resto de cantidades. Los porcentajes 0,25% y 0,50% se comportan de

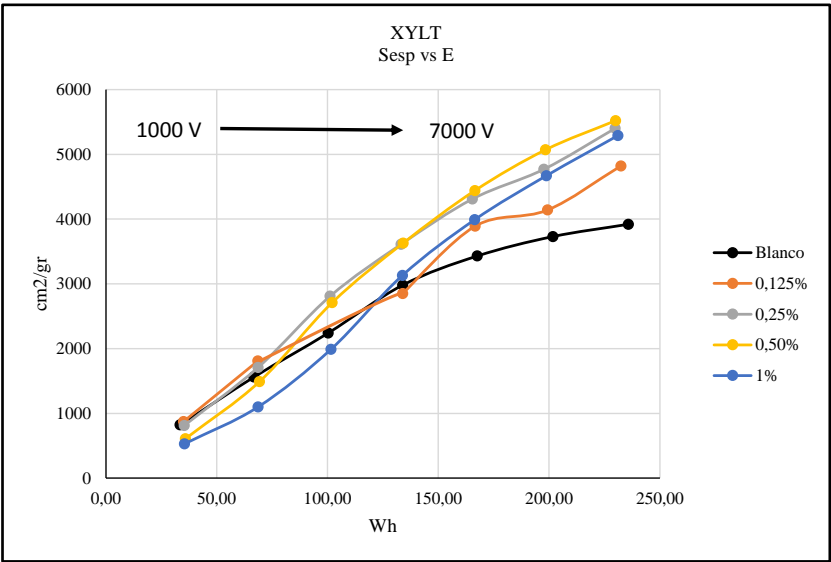
CAPÍTULO 6: RESULTADOS

manera prácticamente igual aunque al final el 0,50% se ha destacado ligeramente por encima de todos. Al 1% de aditivo es la cantidad que peor eficiencia da al principio de la molienda, pero se recupera aproximadamente a la mitad de la misma y ofrece similar eficiencia que el resto.

Xylitol

XYLT	CONSUMO ELÉCTRICO (E)				
	Wh				
	% ADITIVO				
NÚM VUELTAS	0%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	35,00	35,30	35,90	35,40
2000 (1618 s)	66,80	68,60	68,70	69,30	68,70
3000 (2427 s)	100,30	101,40	101,20	102,10	101,60
4000 (3236 s)	133,90	133,90	133,20	134,20	133,80
5000 (4045 s)	167,60	166,60	165,40	166,50	166,40
6000 (4854 s)	201,70	199,30	197,70	198,40	198,80
7000 (5663 s)	235,80	232,40	229,80	230,00	231,10

Tabla 6-42: Consumo eléctrico del cemento XYLT.



Gráfica 6-58: XYLT: Eficiencia energética.

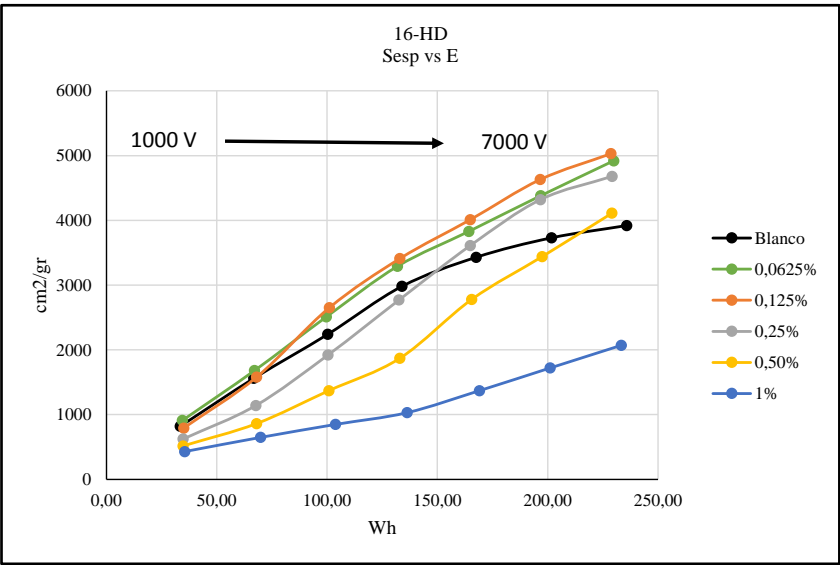
CAPÍTULO 6: RESULTADOS

La eficiencia energética del Xilitol, según se puede ver en la **Gráfica 6-58**, presenta que 0,125% es el peor de los cuatro aditivos. 0,25% y 0,50% nuevamente se muestran muy parecidos y el 1%, aunque es peor que el Blanco hasta casi las 4000 V, logra ser casi tan eficiente como 0,25% y 0,50% a las 7000 V.

Hexan-1,6-diol

16-HD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)					
	Wh					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	34,40	35,00	34,70	34,70	35,50
2000 (1618 s)	66,80	67,10	68,10	67,70	68,00	69,90
3000 (2427 s)	100,30	99,70	101,00	100,40	100,80	103,80
4000 (3236 s)	133,90	131,90	133,00	132,60	133,00	136,30
5000 (4045 s)	167,60	164,30	164,90	164,90	165,60	169,10
6000 (4854 s)	201,70	196,80	196,60	196,70	197,50	201,10
7000 (5663 s)	235,80	229,90	228,70	229,20	229,10	233,40

Tabla 6-43: Consumo eléctrico del cemento 16-HD.



Gráfica 6-59: 16-HD: Eficiencia energética.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

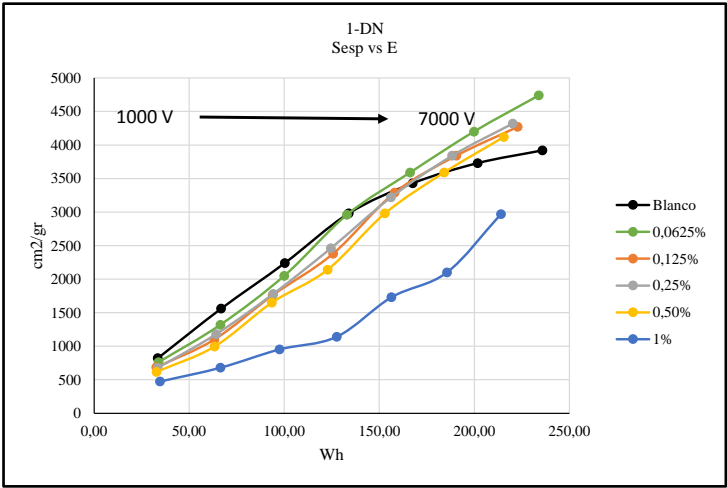
La **Gráfica 6-59** muestra la eficiencia energética del hexan-1,6-diol. Este aditivo presenta la novedad de que las cantidades más bajas (0,0625% y 0,125%), son las más eficientes. Al 0,25% consigue ser mejor eficiencia que el Blanco a partir de 4000 V (132,60Wh, 2770 cm²/gr) pero a 7000 V alcanza menos superficie específica con similar energía que 0,0625% y 0,125%. Las cantidad de 0,50%, aunque con pendiente creciente, no mejora los resultados del Blanco hasta pasadas las 7000 V. Al 1% presenta una eficiencia muy baja que queda incluso muy lejos de acercarse a la del Blanco.

Decan-1-ol

1-DN	CONSUMO ELÉCTRICO (E)					
	Wh					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	33,90	32,75	33,50	32,80	34,60
2000 (1618 s)	66,80	66,40	63,20	64,20	63,40	66,40
3000 (2427 s)	100,30	100,00	93,90	94,20	93,50	97,50
4000 (3236 s)	133,90	133,00	125,70	124,50	122,80	127,60
5000 (4045 s)	167,60	166,20	158,10	156,20	153,00	156,40
6000 (4854 s)	201,70	199,80	190,50	188,30	184,10	185,60
7000 (5663 s)	235,80	233,90	222,80	220,20	215,50	214,00

Tabla 6-44: Consumo eléctrico del cemento 1-DN.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-60: 1-DN: Eficiencia energética.

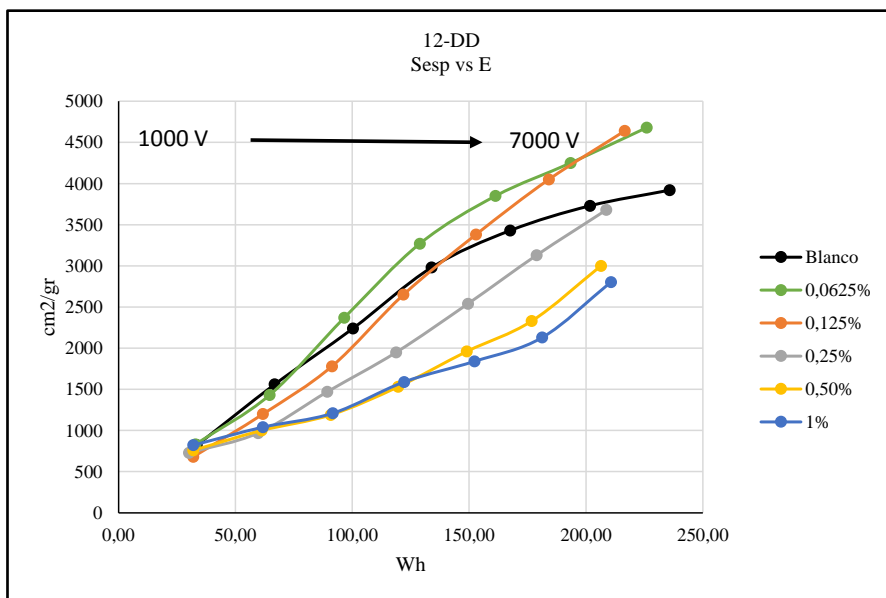
Según la **Gráfica 6-60** la cantidad de 0,0625% es la de mejor comportamiento y supera al Blanco a las 4000 V. Los porcentajes 0,25% y 0,125% son casi coincidentes y mejoran al blanco a partir de 5000 V. El 1%, aunque con una tendencia creciente, presenta una eficiencia muy baja durante toda la molienda y queda muy por debajo del Blanco.

Decan-1,2-diol

12-DD	CONSUMO ELÉCTRICO (E)					
	Wh					
	% ADITIVO					
NÚM VUELTAS	0%	0,0625%	0,125%	0,25%	0,50%	1,00%
1000 (809 s)	33,50	32,90	32,00	30,10	32,00	32,00
2000 (1618 s)	66,80	64,60	61,80	59,70	61,20	61,70
3000 (2427 s)	100,30	96,60	91,30	89,30	90,80	91,70
4000 (3236 s)	133,90	128,90	121,90	118,80	119,60	122,20
5000 (4045 s)	167,60	161,30	152,90	149,50	149,00	152,30
6000 (4854 s)	201,70	193,40	184,10	178,90	176,80	181,30
7000 (5663 s)	235,80	226,00	216,60	208,70	206,40	210,70

Tabla 6-45: Consumo eléctrico del cemento 12-DD.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



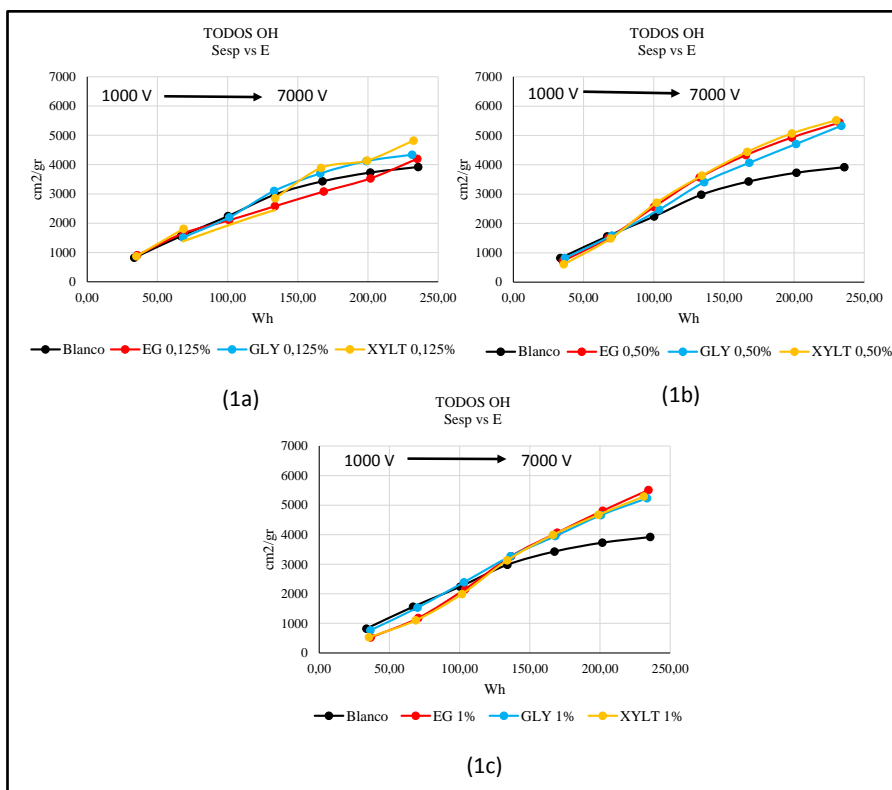
Gráfica 6-61: 12-DD: Eficiencia energética.

Como puede verse en la **Gráfica 6-61** el 0,0625% es el porcentaje que mejor funciona durante casi todo el tiempo de molturación, sólo al llegar a las 7000 V es sobrepasado levemente por el aditivo a 0,125%. Estos porcentajes, 0,0625% y 0,125% son los únicos que consiguen mejorar la eficiencia del Blanco. 0,25% es menos eficiente que el Blanco en todas las vueltas, aunque al final su eficiencia se acerca a éste. Al 0,50% y el 1%, que son bastante menos eficientes que el Blanco, por debajo de las 4000 V a partir de las cuáles hasta las 7000 V el aditivo al 0,50% parece levemente mejor que al 1%.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

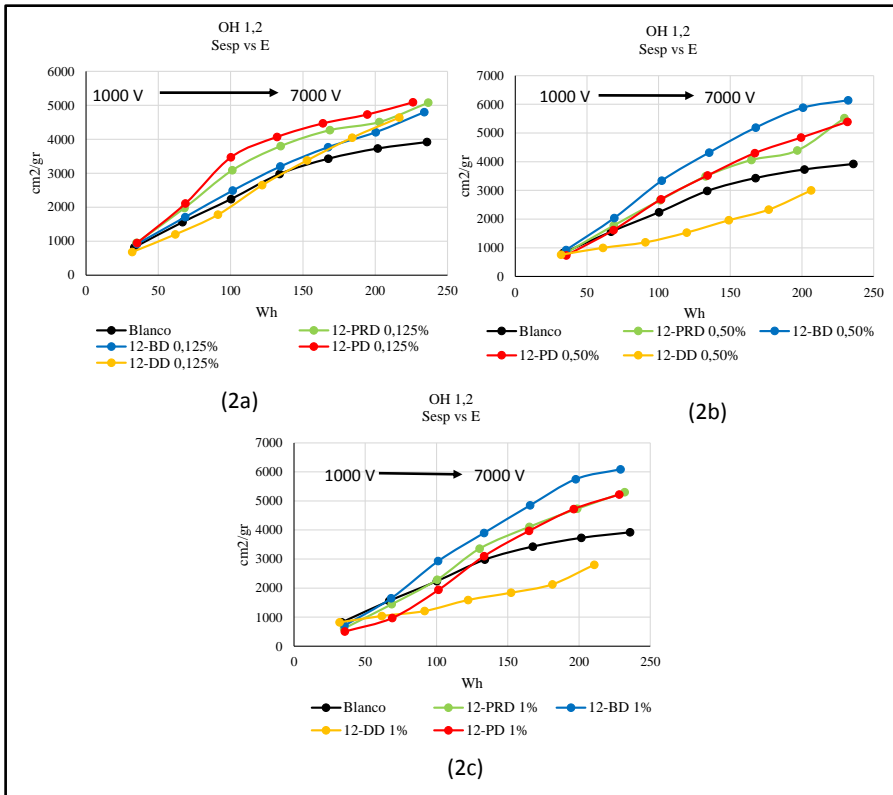
6.5 Resumen moliendas con detenciones cada 1000 v

Tras la presentación de los resultados registrados por el granulómetro láser (Sesp y d05) y el polímetro (E), las **Gráfica 6-64** y Gráfica 6-65 presenta un resumen de los mismos. En él se han seleccionado los porcentajes 0,125%, 0,50% y 1% (baja, media y alta cantidad) y se han organizado los aditivos por número y posición de los OH dentro de la cadena de carbonos.



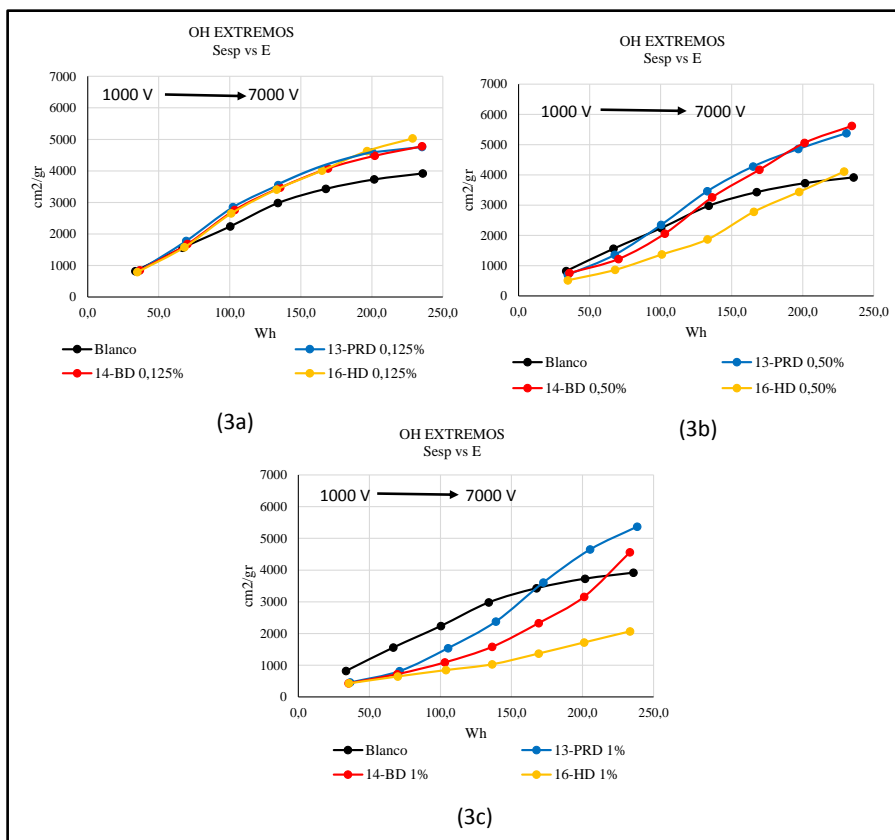
Gráfica 6-62: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con todos los carbonos con un OH.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-63: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con OH en las posiciones 1 y 2.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

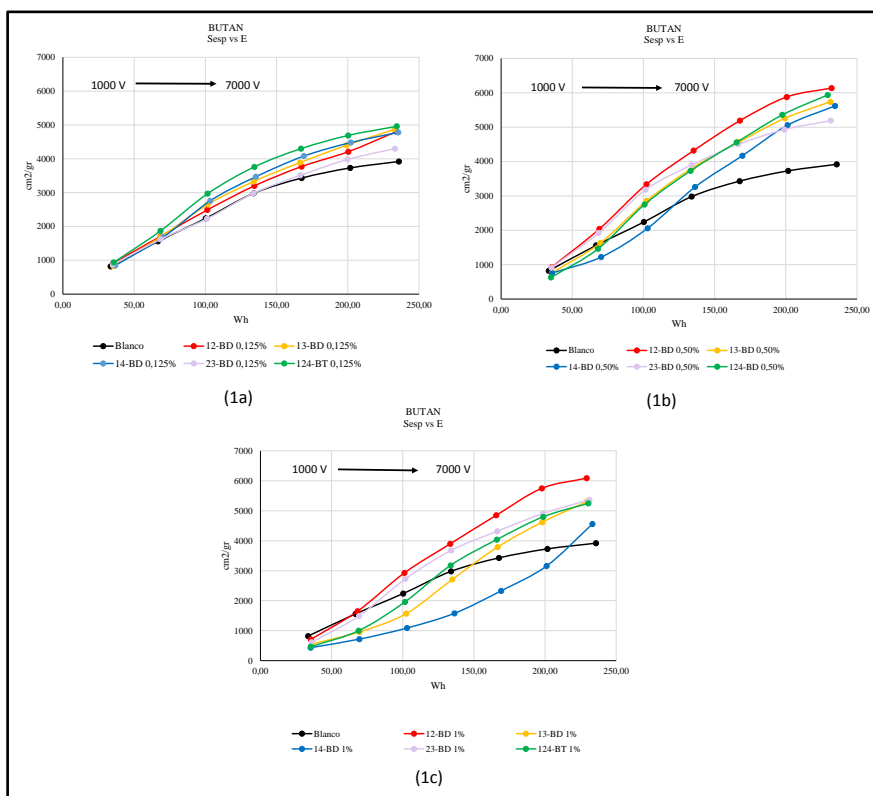


Gráfica 6-64: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con todos los carbonos con 1 OH al principio de la cadena y otro OH al final de la misma.

De la observación conjunta de las **Gráfica 6-62** a la **Gráfica 6-64** puede deducirse que los aditivos hidroxilados más eficientes son aquellos con dos OH, en la posición 1,2 (2a, 2b y 2c). Además a porcentajes bajos de aditivo (0,125%), todos los cementos se comportan de manera similar aunque los compuestos con OH en los extremos de la cadena (3a) tienen un mejor comportamiento desde el principio de la molienda. A una cantidad media (0,50%) los aditivos sin carbonos libres (1b) siguen un mismo comportamiento, los que tienen OH situados en la posición 1,2 y en los extremos son eficientes en compuestos de cadena más corta y muy poco eficientes en los de cadena larga (2b y 3b). Para una cantidad alta (1%) los aditivos que tienen todas las posiciones de las cadenas hidroxiladas presentan

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

resultados similares (1c) y son eficientes a partir de 4000 V (50 minutos aprox.), con grupos OH en la posición 1,2 los de cadena corta son eficientes y con cadena larga (10 carbonos) no lo son (2c). Si los OH se sitúan en los extremos, en aditivos al (1%), parece que cuanto más corta es la cadena más eficiente es su ayuda a la molienda, aunque, no es una cantidad apropiada en molindas industriales.

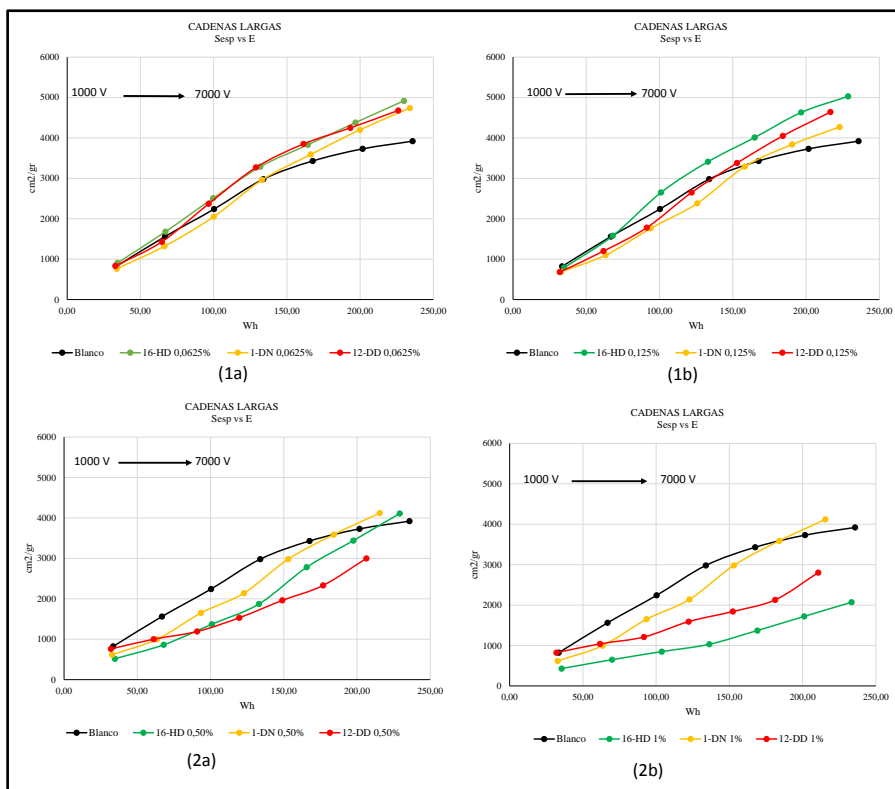


Gráfica 6-65: Resumen de las superficies específicas frente al consumo de energía en aditivos alifáticos con estructura de 4 carbonos y diferente número y posición de OH.

La **Gráfica 6-65** muestra la Sesp vs E de los alcoholes de cadena con 4 carbonos con diferente número y patrones de hidroxilación. Se puede comprobar que a 0,125% el único que presenta dificultad en mejorar al Blanco, es el butan-2,3-diol. El butan-1,2,4-triol, con 3 OH ha resultado el más efectivo a este porcentaje (0,125%) (1a) aunque no sobresale demasiado

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

de los demás. Al aumentar la cantidad de aditivo, la eficiencia mejora en general y empieza a destacar el butan-1,2-diol que tiene los OH en un extremo (1b). A cantidades altas el butan-1,2-diol es el más eficiente con diferencia, y el butan-1,4-diol con los OH en los extremos es el que menores Sesp proporciona 7000 V termina mejorando al Blanco. El resto, 2,3 y 1,2,4-BD, aunque empiezan con peores eficiencias que el Blanco, consiguen superarlo en el transcurso de la molienda y al final presentan eficiencia aceptable.



Gráfica 6-66: Comparativa de cementos molturados con aditivos de cadenas largas: 16-HD, 1-DN y 12DD, a diferentes cantidades.

Si se centra la atención a los resultados de los aditivos de cadena de carbonos más larga ensayados (6 carbonos y 10 carbonos) (**Gráfica 6-66**) se puede decir que, a bajas cantidades (0,0625% y 0,125%) su eficiencia al principio de la molienda no mejora demasiado el Blanco incluso es peor que éste. Una vez que la molienda progresa, consiguen mejorar el Blanco, siendo

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

el derivado hidroxilado de 6 carbonos mejor. Entre los alcoholes de 10 carbonos, proporciona mejor eficiencia el decan-1,2-diol en comparación con el decan-1-ol (1a) y (1b) respectivamente. Estos aditivos de cadena larga ofrecen cada vez peor eficiencia al añadir más aditivo (2a) y (2b).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.6 Selección de aditivos

Una vez realizadas todas las moliendas y analizados los resultados se seleccionan una serie de aditivos y un único porcentaje, para centrar la observación en el comportamiento físico-mecánico por hidratación de estos nuevos cementos.

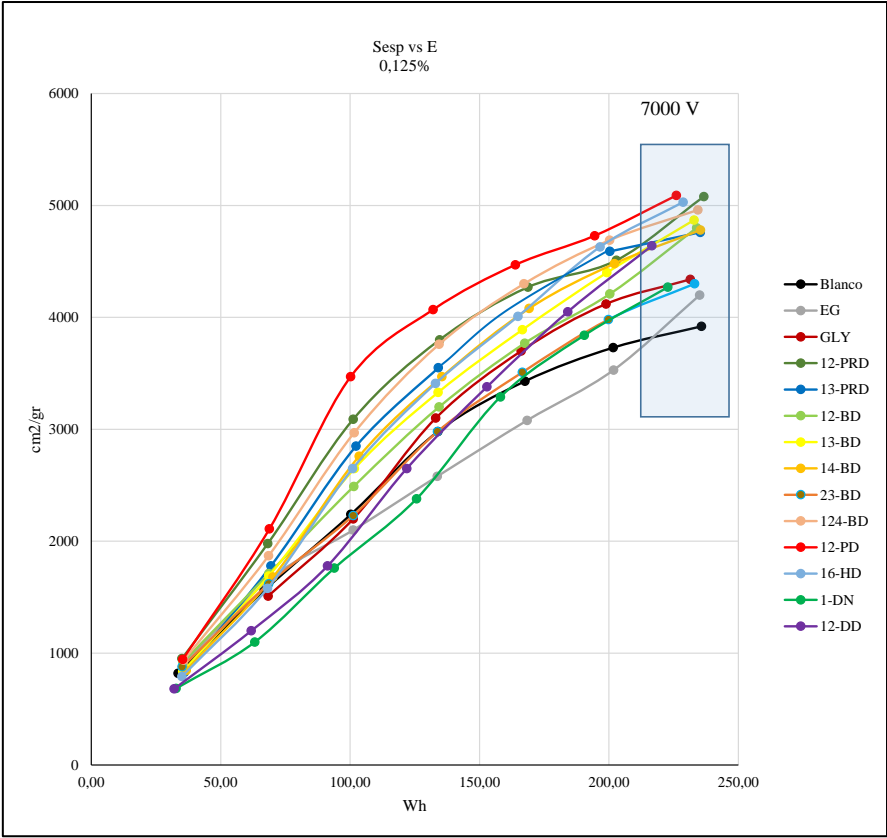
Los criterios para la selección propuestos han sido:

- Ensayar con la dosificación de 0,125%, aunque mayoritariamente los mejores resultados de finura y consumo energético están en 0,250%, porque:
- Es el límite superior del intervalo de dosificaciones empleadas habitualmente en casi todas las referencias bibliográficas
- Está dentro del rango empleado en la industria cementera CEBASA
- Produce importantes mejoras respecto a la molienda del Blanco con todos los compuestos ensayados
- Es el porcentaje menor de aditivo de los ensayados, no encareciendo en exceso el proceso de molienda
- Que posean diferente número de Carbonos en su cadena.
- Que entre ellos la posición de los Carbonos sea igual en al menos dos de ellos para poder compararlos.

Que su eficiencia haya sido buena o significativamente mejor que la del Blanco tras moler a 7000 V. (

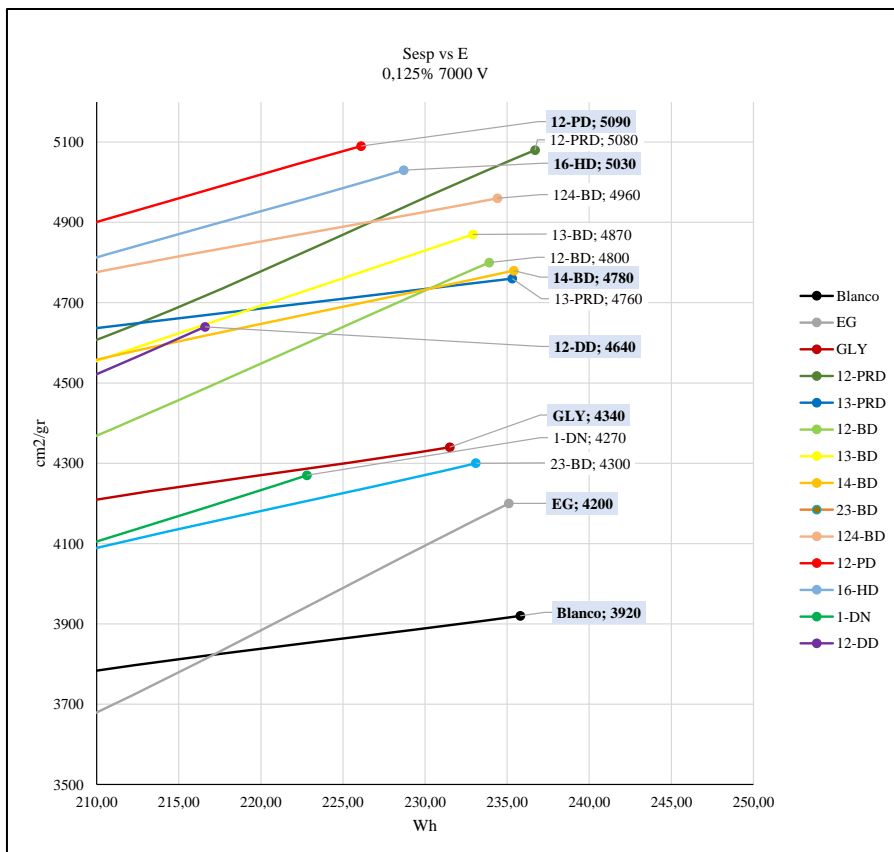
- **Gráfica 6-68)**

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-67: Eficiencia energética en la molienda de todos los cementos, obtenidos al molturar con 0,125% de aditivo.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-68: Eficiencia energética en la molienda del conjunto a 0,125% a 7000 V, con indicación de cementos seleccionados.

En la

Gráfica 6-68 se han resaltado en azul los aditivos seleccionados y estos han sido:

Penta-1,2-diol y deca-1,2-diol: Misma posición de OH, cadena corta y cadena larga y resultados de molienda buenos.

Buta-1,4-diol y hexa-1,6-diol: Idem anterior.

Etilenglicol y glicerina: Todos sus carbonos hidroxilados. Son de los aditivos más estudiados en la bibliografía de referencia y que poseen mayor

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

experiencia comprobada en su uso (Teoreanu & Guslicov 1999b; Jolicoeur et al. 2007; Zhang et al. 2016).

6.7 Resultados granulométricos de cementos seleccionados.

La **Tabla 6-46** muestra los valores d05 y Sesp de los cementos elegidos, y se presentan tres fracciones granulométricas que se han denominado porcentajes de **finos, medios y gruesos**. Los datos que aparecen en la tabla son la media entre las dos moliendas que fueron necesarias para conseguir la cantidad de cemento suficiente para los ensayos posteriores.

CEMENTO	NOMBRE SERIES	VUELTAS	d(0,5) (μm)	Sesp (cm^2/gr)	% Volumen		
		1ª MOL/ 2ª MOL			d < 3 μm (% finos)	3 μm <d<45 μm (% medios)	d>45 μm (% de gruesos)
BLANCO	45	40.000/50.000	9,77	6.080	23,00	64,96	12,05
EG-0125		10.000/7,100	11,95	5.905	20,97	72,84	6,19
GLY-0125		7.000/7.000	14,05	5.055	16,99	75,83	7,18
14-BD-0125		6.000/5.300	13,88	5.415	18,92	73,98	7,10
12-PD-0125		5.000/5.000	14,40	4.940	16,57	76,08	7,35
16-HD-0125		7.000/8.500	11,40	5.965	21,85	70,63	7,53
12-DD-0125		5.000/6.000	17,10	4.100	12,65	80,83	6,53
BLANCO	7M	7000/7000	19,85	4.260	14,57	64,63	20,8
EG-0125		7000/7000	12,80	5.735	20,31	73,32	6,38
GLY-0125		7000/7000	12,98	5.615	19,85	73,30	6,85
14-BD-0125		7000/7000	10,95	5.990	21,98	74,58	3,44
12-PD-0125		7000/7000	10,50	6.075	22,18	75,52	2,30
16-HD-0125		7000/7000	12,05	5.170	17,61	78,50	3,90
12-DD-0125		7000/7000	13,39	4.720	15,81	82,13	2,07

Tabla 6-46: Resumen de resultados obtenidos tras moliendas con aditivos seleccionados y Blanco, para las series denominadas: 45 y 7M.

Se ha denominado serie 45, a los cementos seleccionados obtenidos tras moler el número de vueltas necesario para obtener un porcentaje retenido en tamiz de 45 micras (fracción de gruesos) comprendido entre el 6-8%, de forma que **una** de las características de distribución granulométrica quedara fija y dejar al descubierto el papel del aditivo en las otras fracciones, la de finos y la de gruesos, que finalmente son las que determinarán las predisposición del material a desarrollar determinadas resistencias a

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

compresión. Por otra parte, la serie de cementos 7M, se obtuvo manteniendo el tiempo de molienda fijo a 7000 vueltas y por tanto las distribuciones granulométricas obtenidas son variables y dependientes de la actividad de cada aditivo

6.7.1 Características de la serie 45.

Al observar los resultados obtenidos tras las moliendas, de cementos con 0,125% de los aditivos seleccionados, hasta presentar un retenido a 45 μm comprendido entre un 6% y un 8% del volumen, se puede apreciar que para obtener ese retenido, en el caso del Blanco, fueron necesarias 40.000 V y 50.000 V en sendas moliendas y aun así no se consiguió un cemento que cumpliera el requisito. Nótese sin embargo, que el Blanco es el cemento con mayor cantidad de finos (23,00%) y de gruesos (12,05%) y menor de medios (64,96%). Esto le confiere una superficie específica ligeramente mayor que la del resto de cementos y un d_{05} más bajo (9,77 μm). De las fracciones granulométricas expresadas en la **Tabla 6-46** y ordenadas en la **Ilustración 6-1** se deduce que las mayores diferencias para todos los cementos, a excepción del Blanco, están en la fracciones de finos. Destaca el **12-DD-45** como el que menor cantidad de finos presenta y mayor de medios (80,83%), hecho este que se traduce en una curva más baja que las demás en la

Gráfica 6-69, la menor superficie específica (4.100 cm^2/gr) y el mayor $d_{(0,5)}$ aun cumpliendo el requisito impuesto de $d > 45 \mu\text{m}$ entre 6-8%. Los cementos **12-PD-45** y **GLY-45** poseen tamaño medio de partículas, superficie específica, fracciones de tamaños y curvas de distribución muy similares, seguidos muy de cerca por el **14-BD-45**. Por otro lado, **EG-45** y **16-HD-45** son también cementos semejantes. (**Gráfica 6-69**).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

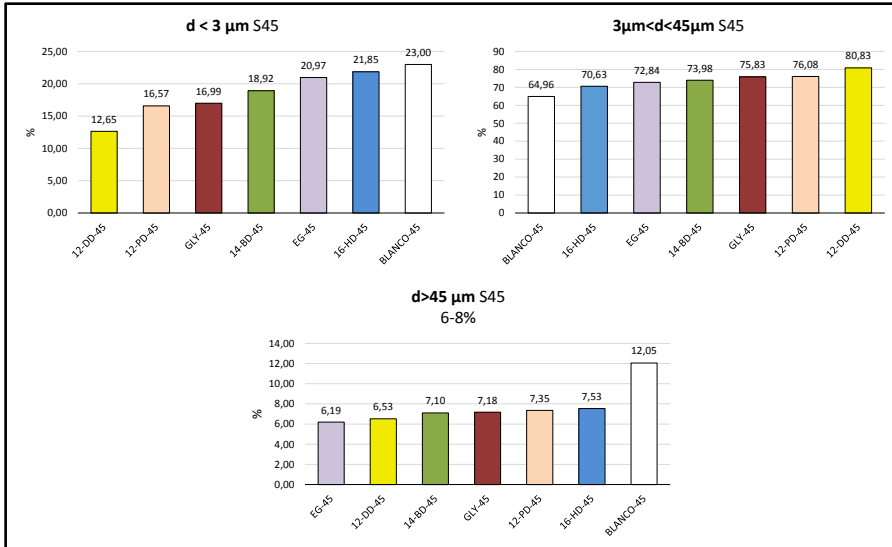
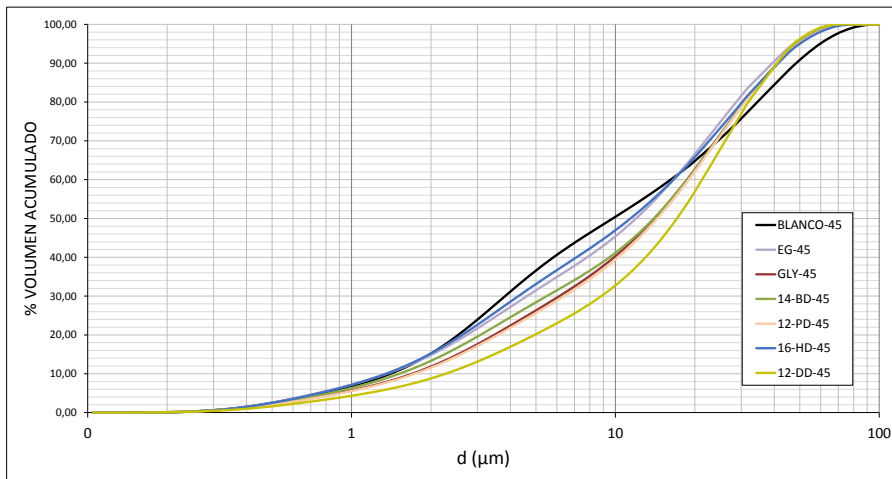


Ilustración 6-1: Fracciones de finos, medios y gruesos, de los cementos de la serie 45 ordenadas de menor a mayor %.



Gráfica 6-69: Curvas (media dos moliendas) del % acumulado de cemento Blanco y con 0,125% de aditivo de la serie 45.

6.7.2 Características de la serie 7M.

Los cementos obtenidos tras moler el clinker durante 7000 V en continuo presentaron los resultados expuestos en la **Tabla 6-46**. Resaltar los datos tan pobres, de todos los parámetros recogidos en la tabla, que mostró el Blanco en relación al resto de cementos, molturados con aditivos y que se constata en la **Ilustración 6-2**. Aquí podemos ver que los porcentajes de las fracciones de tamaños entre 3 y 45 μm (medios) de los cementos molturados con aditivos son bastante parecidas, con una diferencia máxima del 10% aproximadamente entre **GLY-7M** y **12-DD-7M**. Los porcentajes relativos a tamaños menores de 3 μm (finos) marcan una diferencia máxima entre los materiales molturados con aditivos de aproximadamente un 30% y en el caso de la fracción mayor a 45 μm los casos extremos, **12-DD-7M** y **GLY-7M**, las diferencias alcanzan el 70%. En la misma ilustración, puede observarse que los resultados relativos a la fracción de gruesos, se han ordenado según la longitud de la cadena de carbonos del aditivo usado, de manera aproximada. Así el **12-DD-7M** (10 carbonos) se sitúa en primer lugar como el de menor retenido a 45 micras, mientras que **EG-7M** y **GLY-7M** (2 y 3 carbonos respectivamente), se sitúan al final. (**Ilustración 6-2**)

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

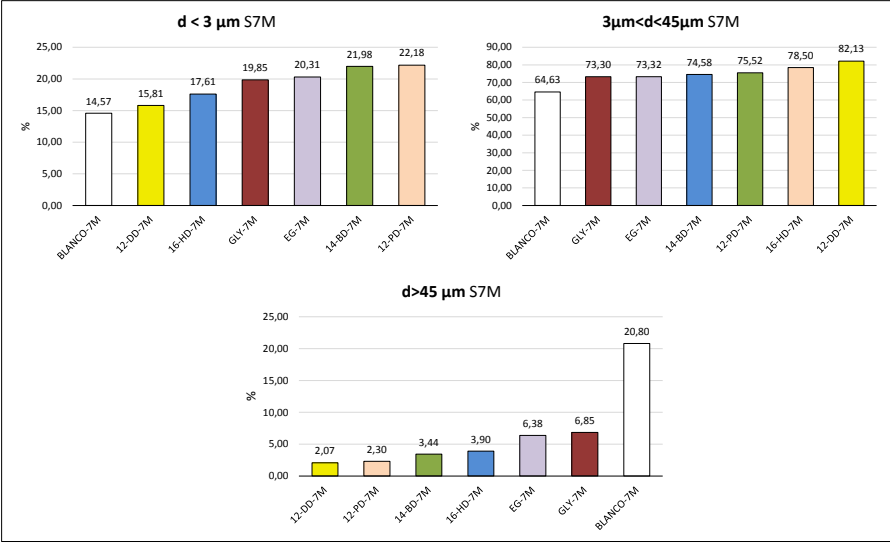
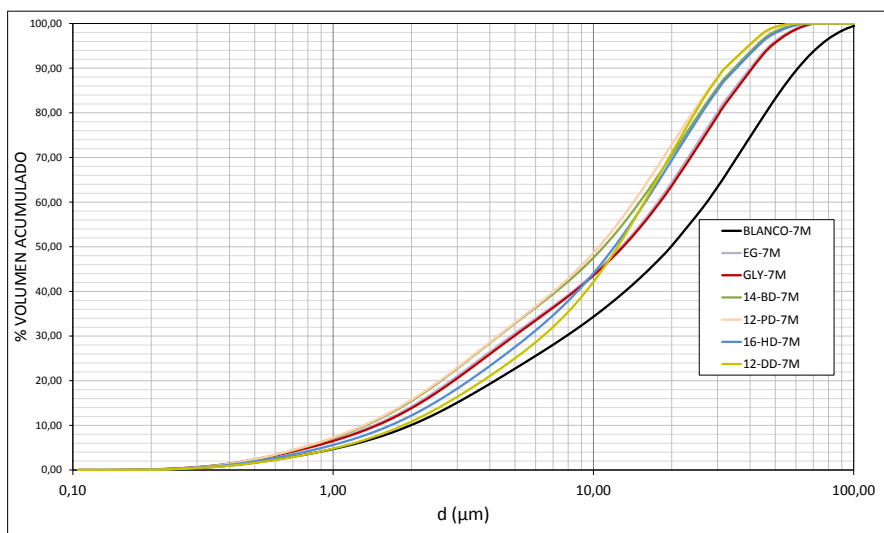


Ilustración 6-2: Fracciones de finos, medios y gruesos en tanto por ciento, de los cementos de la serie 7M ordenadas de menor a mayor %.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

Al observar las curvas de % acumulado representadas en la **Gráfica 6-70** se distingue que el Blanco presenta una distribución que se separa bastante de las restantes presentando unas características de un material granular más grueso. El resto de cementos muestran unas fracciones acumuladas muy similares y la gráfica distingue comportamientos casi idénticos por parte de ciertos materiales como son: **EG-7M** y **GLY-7M** por un lado y **14-BD-7M** y **12-PD-7M** por otro. En cuanto al **16-HD-7M** presenta un perfil similar al **12-DD-7M** hasta 10 micras y para tamaños mayores se asemeja a **14-BD-7M** Y **12-PD-7M**. Esta distribución de tamaños de grano hace que el **16-HD** Y **12-DD** sean algo diferentes de los cementos con aditivos anteriores y parecidos entre ellos.

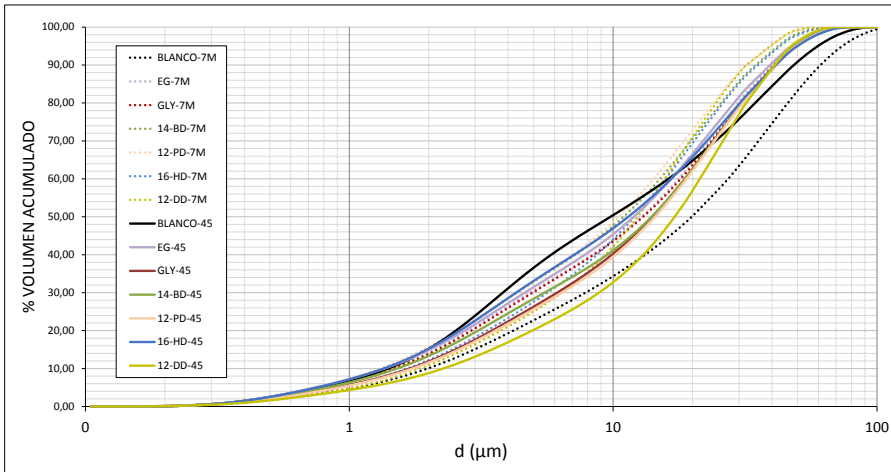


Gráfica 6-70: Curvas (media dos moliendas) del % acumulado de cemento Blanco y con 0,125% de aditivo, a 7000 V.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

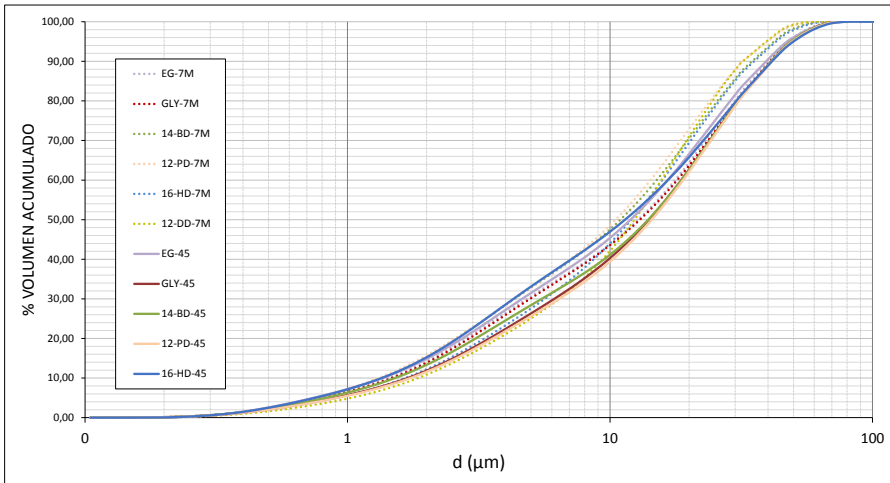
6.7.3 Relación entre las distribuciones de ambas series (45+7M).

De la observación conjunta (**Gráfica 6-71**) de las curvas de % acumulado de ambas series, se puede decir que hay tres cementos que se separan claramente del conjunto, esto son: **BLANCO-45**, **BLANCO-7M** y **12-DD-45**. La Gráfica 6-72 muestra el perfil conjunto de los cementos tras eliminar los anteriores y en ella se verifica que las distribuciones de los restantes no presentan gran dispersión. Es por ello que el análisis de datos de los apartados siguientes, tendrá en cuenta ambas series de manera conjunta.



Gráfica 6-71: Curvas % acumulado de cementos con 0,125%, suma de las series 45 y 7M.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-72: Curvas % acumulado de cementos con 0,125%, suma de las series 45 y 7M, sin BLANCO-45, BLANCO-7M y 12-DD-45.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

6.8 Resistencias a compresión y tiempos de fraguado de cementos seleccionados.

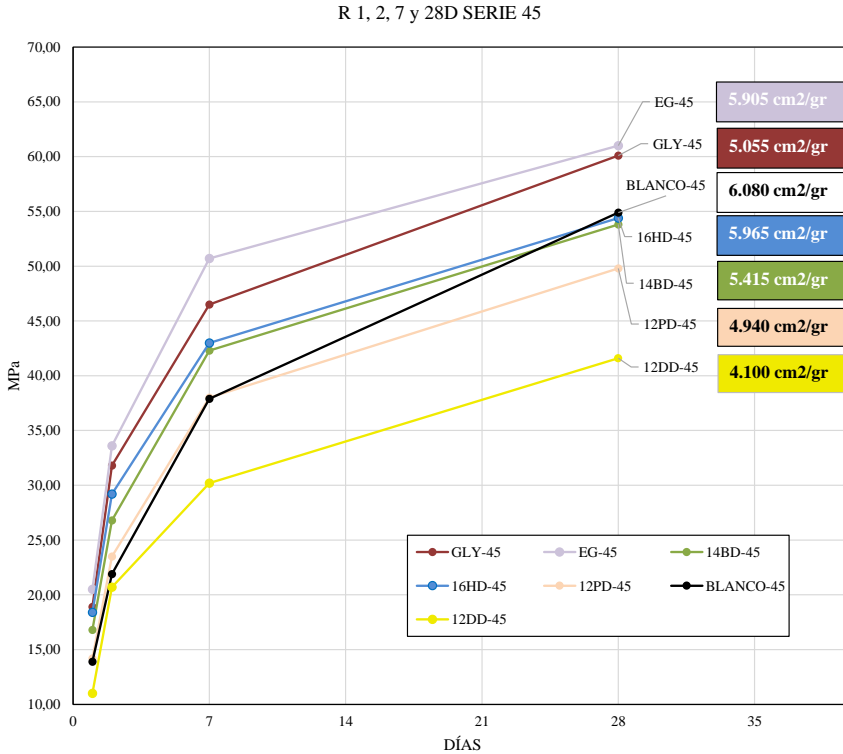
Una vez obtenidos los nuevos cementos con los aditivos seleccionados para continuar el estudio, se realizan los ensayos descritos en *5.4 Ensayos tecnológicos*. El resumen de los resultados se presenta en la **Tabla 6-47**.

CEMENTO	SERIE	RESISTENCIAS A COMPRESIÓN				TIEMPO DE FRAGUADO	
		R1D	R2D	R7D	R28D	IF	FF
		MPa				minutos	
BLANCO	45	13,90	21,90	37,90	54,90	32	66
EG-0125		20,50	33,60	50,70	61,00	155	177
GLY-0125		18,90	31,80	46,50	60,10	108	131
14-BD-0125		16,80	26,80	42,30	53,80	180	216
12-PD-0125		14,20	23,50	38,00	49,80	250	269
16-HD-0125		18,40	29,20	43,00	54,40	178	211
12-DD-0125		11,00	20,70	30,20	41,60	368	409
BLANCO	7M	11,40	18,30	27,50	43,00	38	79
EG-0125		19,30	31,20	47,30	61,40	152	173
GLY-0125		20,40	33,00	51,30	65,00	115	142
14-BD-0125		20,90	33,00	48,00	58,20	178	211
12-PD-0125		18,70	30,50	44,80	51,80	235	241
16-HD-0125		16,70	27,50	40,90	52,00	175	209
12-DD-0125		12,60	21,70	27,90	42,20	352	425

Tabla 6-47: Resumen de resultados tras ensayos de resistencia a compresión y tiempos de inicio y fin de fraguado, realizados a cementos de series 45 y 7M.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

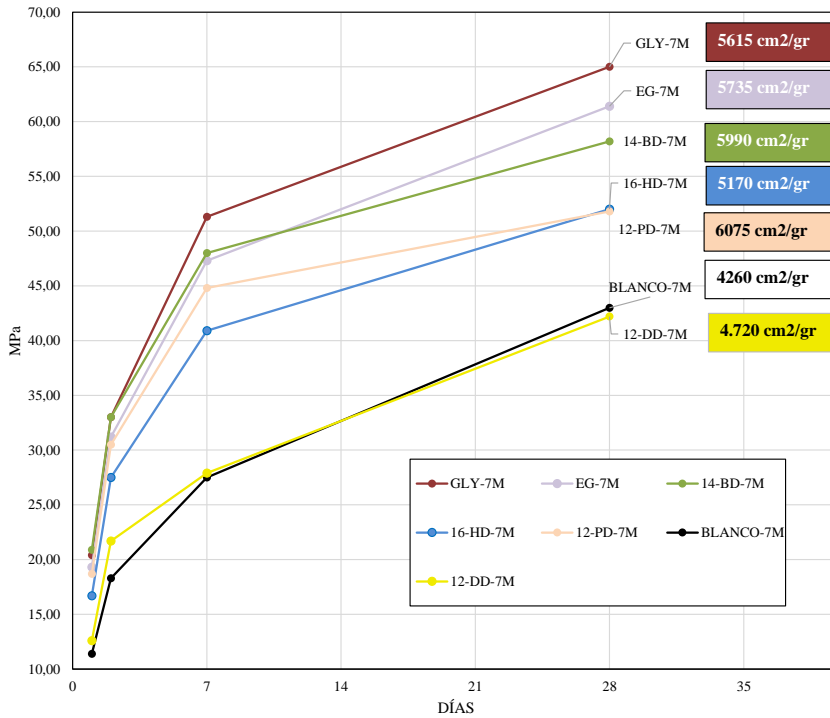
6.8.1 Resistencias a compresión



Gráfica 6-73: Curva de endurecimiento de cementos de la serie 45 a 1, 2, 7 y 28 días con indicación de la superficie específica.

La **Gráfica 6-73** muestra la evolución de la resistencia a compresión en el tiempo (curvas de endurecimiento) de los cementos de la serie 45. Se puede observar que los de mayor Sesp (exceptuando el Blanco): el EG-45 (5.905 cm²/gr) y el 16HD-45 (5.945 cm²/gr), no adquieren la misma resistencia, siendo el de menor longitud de cadena de carbonos el que desarrolla una resistencia bastante mayor. Se puede afirmar que las curvas de los cementos con aditivos presentan un patrón paralelo y llama la atención la pendiente positiva del cemento Blanco en su etapa final llegando éste a alcanzar una resistencia que supera a la de todos los aditivos menos a los de cadena más corta (EG y GLY).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

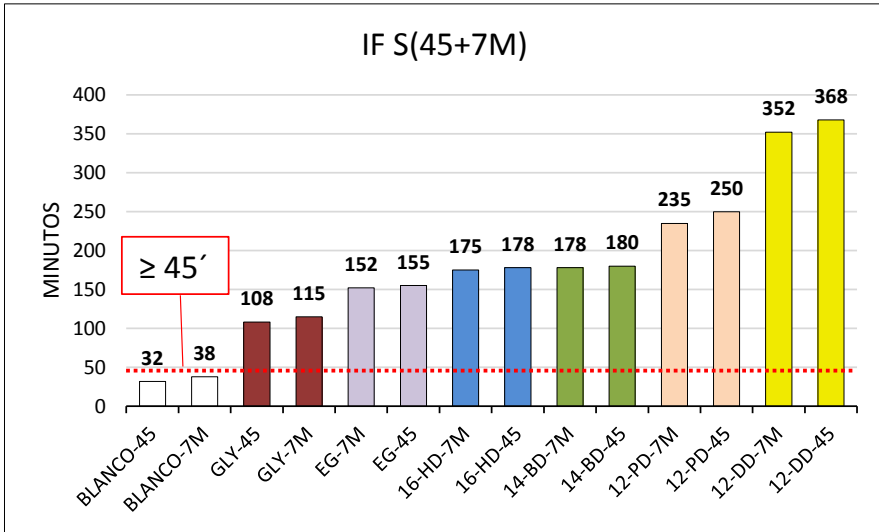


Gráfica 6-74: Curva de endurecimiento de cementos de la serie 7M a 1, 2, 7 y 28 días.

La **Gráfica 6-74** con el endurecimiento de la serie 7M, deja ver nuevamente que cementos con menos superficie específica, presentan mayor resistencia a compresión como es el caso del GLY-7M, frente al 12-PD-7M. Este último, presentando una superficie específica de las más altas y con unas resistencias muy buenas hasta los 7 días, pierde la tendencia y no alcanza el valor de resistencia que cabría esperar a los 28 días. Algo similar sucede con el 14-BD-7M, que presentando valores de resistencia muy cercanos al EG-7M desde el día 1 pero llega a 28 días perdiendo resistencia con respecto a éste.

CAPÍTULO 6: RESULTADOS

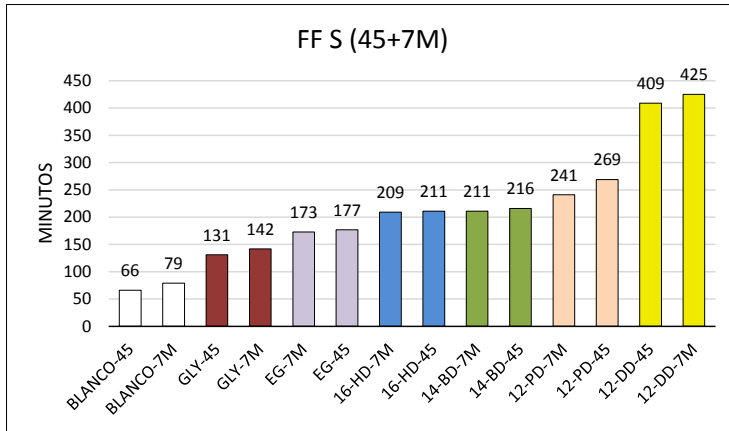
6.8.2 Tiempos de fraguado



Gráfica 6-75: Tiempos de inicio de fraguado con indicación del tiempo mínimo indicado en la RC-08 y la RC-16 en los cementos de las series 45 y 7M.

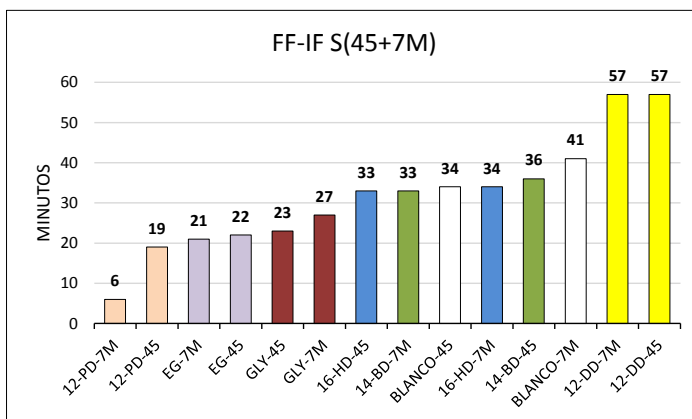
La **Gráfica 6-75** presenta los tiempos de inicio de fraguado de todos los cementos de las series 45 y 7M ordenados de menor a mayor tiempo y con indicación del límite de tiempo mínimo establecido en la RC-08 y la RC-16 para el comienzo del fraguado. Se comprueba que los únicos cementos que no cumplen este requisito son los blancos de ambas series (45 y 7M).

CAPÍTULO 6: RESULTADOS



Gráfica 6-76: Tiempos de final de fraguado en los cementos de las series 45 y 7M.

En cuanto a los tiempos para el final de fraguado, la **Gráfica 6-76** muestra la misma ordenación que en el inicio de fraguado. La RC-08, limitaba el tiempo máximo para el final del fraguado a 720 minutos pero esa limitación ya no aparece en la RC-16, aun así, cualquiera de los cementos está por debajo de ese valor. Las diferencia entre final de fraguado e inicio de fraguado apenas supera los 30 minutos si no se tiene en cuenta el 12-PD-7M que presenta un comportamiento que se sale de la tendencia, el orden vuelve a ser en sentido ascendente de cadena.



Gráfica 6-77: Tiempos transcurridos entre el inicio y el fin del fraguado en los cementos de las series 45 y 7M.

7. DISCUSIÓN

7. DISCUSIÓN

Con los datos que se han obtenido y a efectos prácticos de conocer la relación entre el tamaño de las partículas del clínker molido y la superficie específica del mismo, se plantea un modelo sencillo en el que se supone que la forma de las partículas es esférica. Aplicando esta aproximación se puede establecer que:

$$S = N\pi d^2 \quad \text{Eq. (8)}$$

$$V = N \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 = N \frac{\pi}{6} d^3$$

$$N = \frac{6V}{\pi d^3}$$

$$S = \frac{6V}{\pi d^3} \pi d^2$$

$$S = \frac{6V}{d} \quad \text{Eq. (9)}$$

Donde **S** es la superficie de la partícula, **N** es el número total de partículas de diámetro **d**, **V** el volumen de la misma y **d** su diámetro.

Si la densidad del material **ρ** es conocida y la masa es **m**, y de la definición de superficie específica **S_{esp}** (superficie por unidad de área y de masa) se tiene:

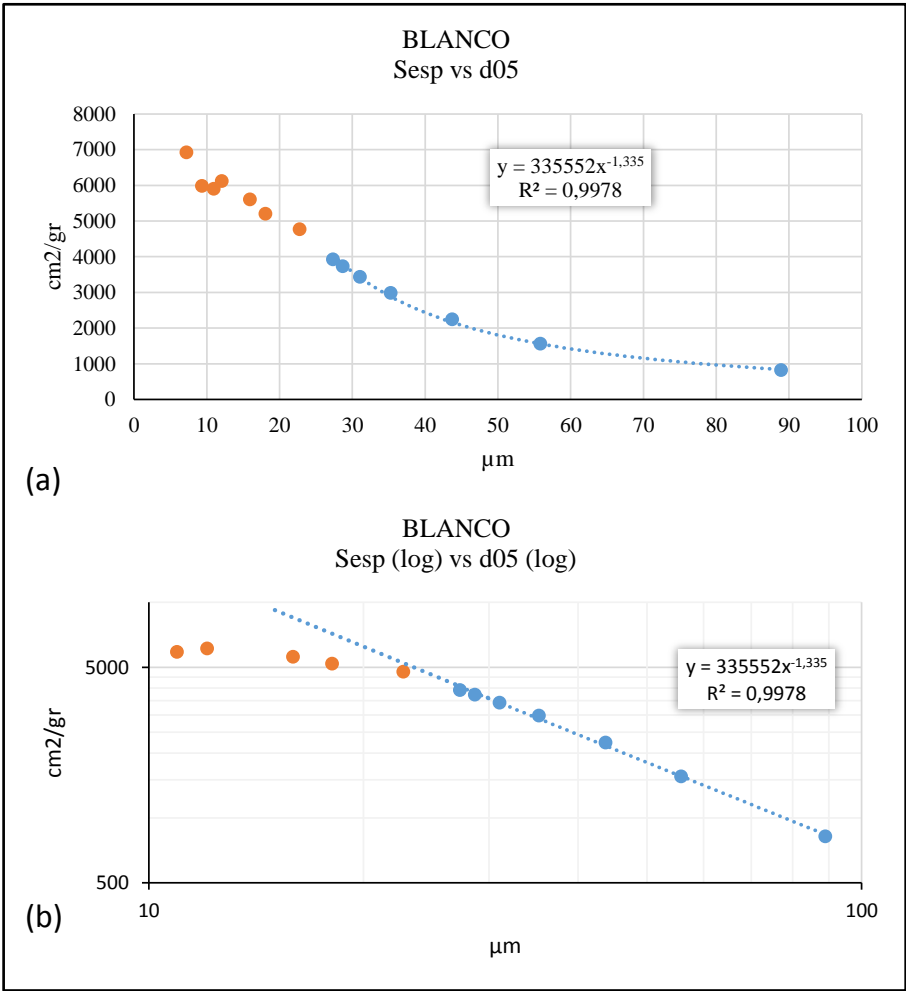
$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$S_{esp} = \frac{s}{m} = \frac{6V}{dm} = \frac{6}{d \left(\frac{m}{V}\right)} = \frac{6}{d\rho}$$

$$S_{esp} = \left(\frac{6}{\rho}\right) \frac{1}{d} \quad \text{Eq. (10)}$$

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

De la Eq. (9) y para este modelo sencillo, se deduce que la superficie específica del material molido es proporcional a la inversa del tamaño de la partícula y de la densidad del material.



Gráfica 7-1: Representación gráfica de la Sesp del Blanco frente al d05. Molineda con paradas a diferente número de vueltas. En azul hasta 7000 V y en naranja hasta 50.000 V. (a) y (b), representan los mismo pero en (b) los ejes son logarítmicos para mayor claridad porque la tendencia es una línea recta.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

En la **Gráfica 7-1** puede comprobarse la relación entre la Sesp y d05 tal como se había expresado en la Eq. (10). Nótese sin embargo, la ruptura de la tendencia en los puntos de color naranja. En ellos, la superficie específica parece no crecer o crecer muy poco y se pierde la relación anterior con d05. Este es el síntoma inequívoco de que el polvo, a partir de las 7000 V aproximadamente, se está apelmazando.

Si atendemos a este hecho desde el punto de vista energético, se puede decir que al moler el clínker se está creando área nueva (superficie de las nuevas partículas). La molienda será más fácil si la energía invertida en esta operación, es menor.

En términos energéticos se tiene que la energía superficial total:

$$E_s = \gamma \cdot S \quad \text{Eq. (11)}$$

$$\frac{dE_s}{dt} = \gamma \cdot \left(\frac{dS}{dt} \right)$$

Comparando con la Eq. (7) $\frac{dS}{dt} \propto d$

$$\left(\frac{dS}{dt} \right) \gamma \propto d$$

$$\left(\frac{dS}{dt} \right) \propto \frac{d}{\gamma} \quad \text{Eq. (12)}$$

Luego la variación en la creación de superficie en el sistema es proporcional al tamaño de partícula e inversamente proporcional a la energía superficial del material.

En términos de superficie específica:

$$\frac{dS}{dt} \frac{m}{m} = \left(\frac{dS_{esp}}{dt} \right) m$$

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

$$\left(\frac{dS_{esp}}{dt}\right) \propto \frac{d}{\gamma m}$$

Si m es constante, se tiene:

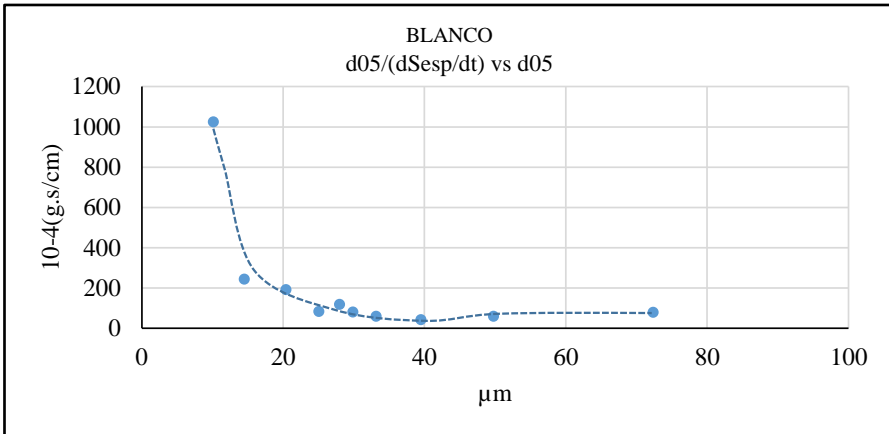
$$\left(\frac{dS_{esp}}{dt}\right) \propto \frac{d}{\gamma} \quad \text{Eq. (13)}$$

Que expresada de manera proporcional a la energía superficial γ quedaría:

$$\gamma \propto \frac{d}{\left(dS_{esp}/dt\right)} \quad \text{Eq. (14)}$$

Si $\gamma \gg$ es muy difícil moler, hay que gastar mucha energía (de la aportada al molino) para crear área nueva (disminuir el tamaño de las partículas).

Si $\gamma \ll$ es más fácil molturar ya que de la Eq. (11) con la misma energía aportada al sistema, se puede crear más área nueva, o lo que es lo mismo, convertir el tamaño de partícula en más pequeño.

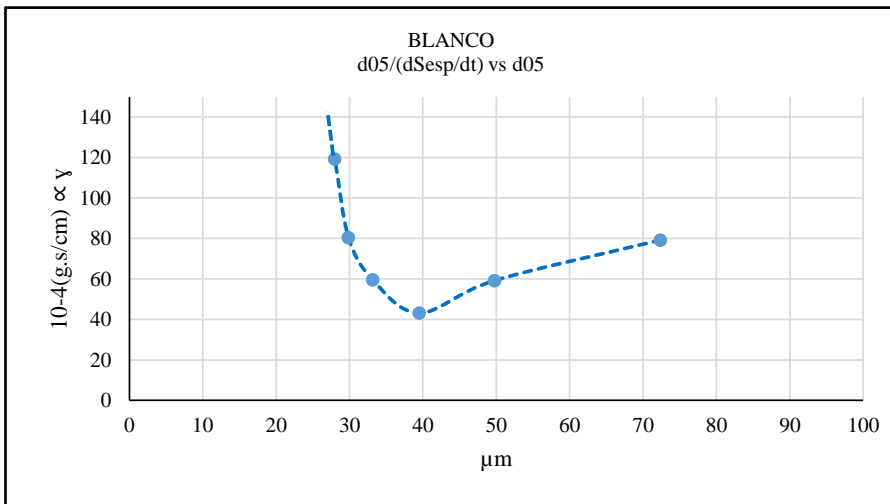


Gráfica 7-2: Variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d05.

En la **Gráfica 7-2**, se comprueba la alta energía superficial que presenta el Blanco a partir de un determinado tiempo de molienda (cuando alcanza d05

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

aprox. de $20\mu\text{m}$), lo que explica la dificultad de crear nueva superficie específica. El Blanco inicialmente va mejorando la eficiencia de molienda, es decir, el material se muele mejor por ejemplo al alcanzar un d_{05} de 50 micras que cuando d_{05} era 70 (véase **Gráfica 7-3** y léase la gráfica derecha a izquierda). Tiene un óptimo al alcanzar un d_{05} de aprox. $40\mu\text{m}$, ahí el índice de molienda es máximo, a partir de ahí, la energía superficial empieza a aumentar, primero de manera suave, hasta que alrededor del d_{05} $20\mu\text{m}$, se produce una subida muy pronunciada. (**Gráfica 7-2**)



Gráfica 7-3: Vista ampliada de la variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d_{05} .

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

7.1 Molienda con aditivos vs sin aditivos

Al representar gráficamente todas las superficies específicas a 7000 V de los aditivos seleccionados frente a sus d05 y para todos los porcentajes de aditivo (**Ilustración 7-1**), se observa que se ajusta muy bien a una ley potencial de exponente negativo, muy cercano a 1 (recta con pendiente negativa). En la representación gráfica a escala log-log, el ajuste de los puntos de menor tamaño a la línea de tendencia, sin desviaciones acusadas como sucedía con el Blanco, da a entender que las partículas no están sufriendo un régimen de apelmazamiento agudo. Se aprecia también que en ningún caso los cementos han conseguido un tamaño medio de partícula menor a 10 micras en el tiempo que se ha mantenido la molienda (7000 V o 5663 segundos).

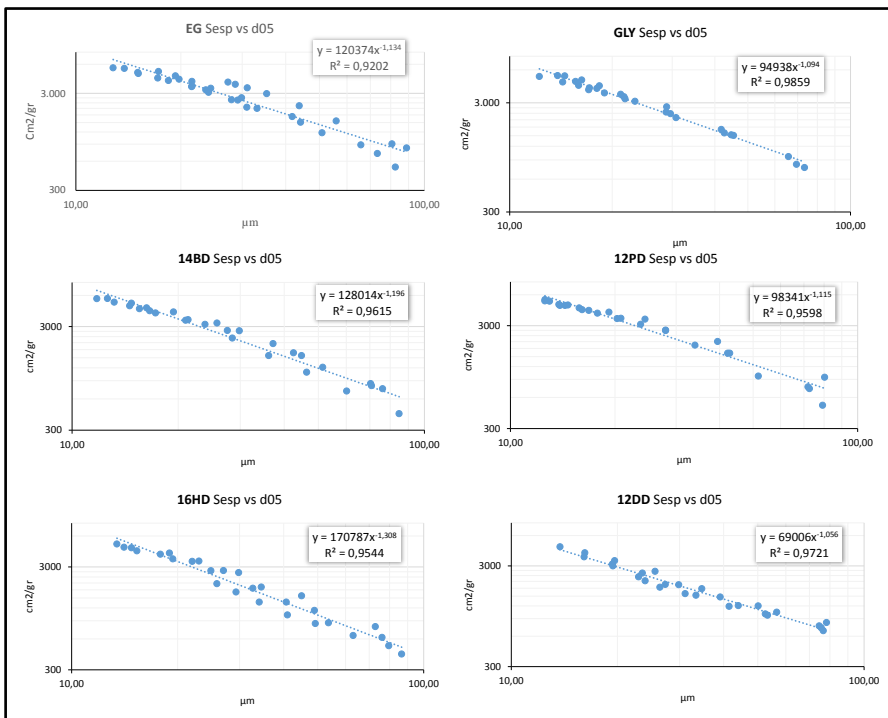
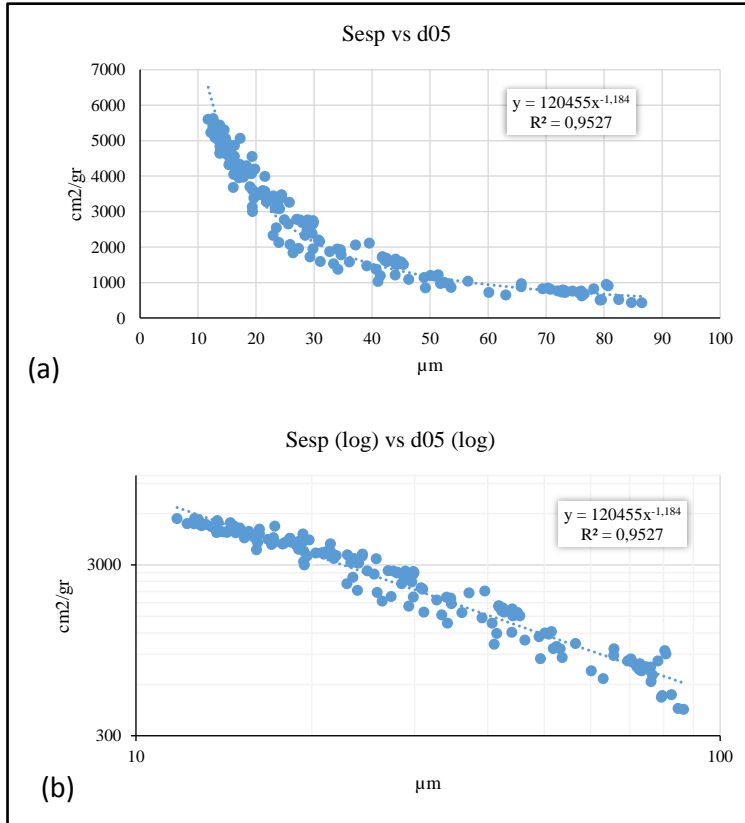


Ilustración 7-1: Gráficas Sesp vs d05 de todos los aditivos seleccionados a todos los porcentajes usados (0,125%, 0,25%, 0,50% y 1%).

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

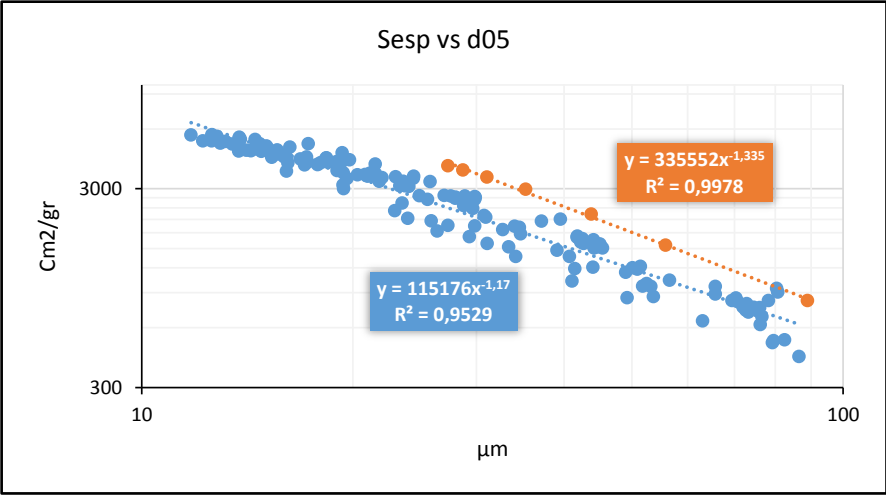
Si se representan todos los cementos molturados con diferentes aditivos a todos los porcentajes estudiados (**Gráfica 7-4**), se aprecia que cualquiera de los cementos con los aditivos usados desarrollan una relación entre las Sesp y los d05 que se ajusta a una ley potencial de exponente negativo y cercano a 1, como se había visto anteriormente de manera individual. Este hecho demuestra que tiene sentido comparar los aditivos seleccionados, su comportamiento sigue una misma tendencia y es razonable agruparlos como una familia de aditivos de molturación de clínker, como ya se habían denominado así por su estructura molecular. Resaltar con esta gráfica, que al ser el exponente cercano a (-1), existe una relación inversamente proporcional entre la superficie específica de un cemento y su d05. La constante que los relaciona, ha de contener la información relativa a las condiciones de molienda en el molino utilizado (tamaño de molino, bolas, velocidad, etc.) y relativa a la forma y tamaño de las partículas, pero, en todo caso, tanto la Sesp como d05, son dos parámetro válidos para caracterizar el cemento.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN



Gráfica 7-4: La gráfica (a) y la (b) representan lo mismo: Sesp vs d05 de todos los aditivos seleccionados y con todos los porcentajes, sólo que la (b) está en escala logarítmica para ver con mayor claridad la recta de la ley potencial.

Si a la gráfica comentada, se añaden los puntos correspondientes al cemento Blanco hasta 7000 V, se observa claramente que el régimen de molienda del cemento con aditivos y sin ellos es distinto, siguen tendencias, que aunque ligeramente paralelas, son diferentes. Sólo cuando los tamaños medios de partículas son grandes, el blanco muele mejor que ciertos aditivos. Para tamaños d05 por debajo de 80 micras, cualquiera de los aditivos empleados mejora los resultados de molienda en relación al Blanco.



Gráfica 7-5: Sesp vs d05 de todos los cementos elegidos y todos los porcentajes ensayados (azul) y el Blanco (naranja), hasta 7000 V.

7.1.1 Consideraciones energéticas

La energía superficial por unidad de área, que antes se ha denominado γ , es una característica del material a moler. Ésta centra nuestra atención debido a que los aditivos se depositan en la superficie de las partículas, y de su capacidad para disminuir esa energía superficial dependerá que la molienda sea más fácil.

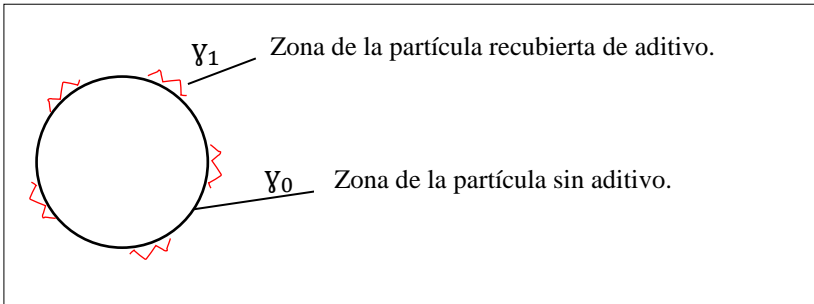


Ilustración 7-2: Esquema de partícula parcialmente recubierta de aditivo

Denominando γ_0 a la energía superficial de la zona sin aditivo y γ_1 a la parte con aditivo con $\gamma_1 < \gamma_0$, (**Ilustración 7-2**) se tiene que la energía superficial de la partícula podría expresarse como:

$$\gamma = f_s \gamma_1 + (1 - f_s) \gamma_0 \quad \text{Eq. (15)}$$

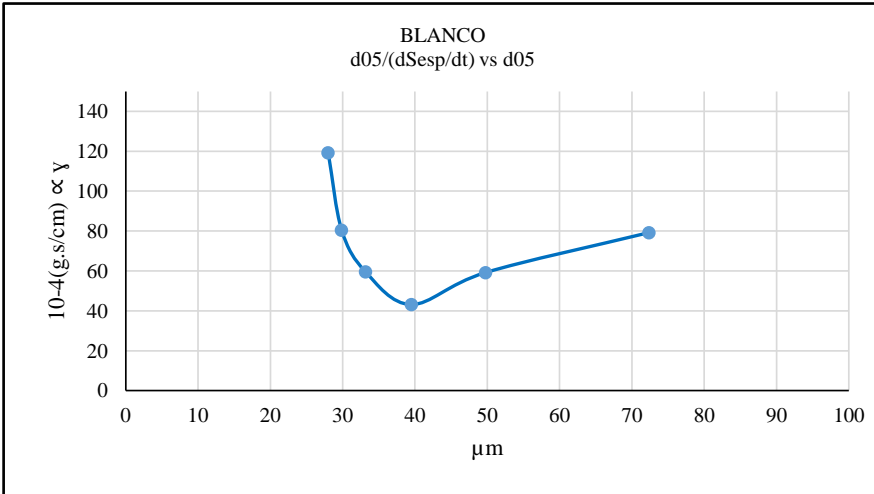
Donde f_s es la fracción de la superficie del grano cubierta con el aditivo.

$$\gamma = \gamma_0 - (\gamma_0 - \gamma_1) f_s \leq \gamma_0$$

Si $f_s = 0 \rightarrow \gamma = \gamma_0$ partículas sin aditivo.

Si $f_s = 1 \rightarrow \gamma = \gamma_1$, las partículas estarían recubiertas de una monocapa de aditivo.

BLANCO



Gráfica 7-6: Variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V.

Como se vio en la ecuación 14, la energía superficial es proporcional al tamaño de partícula e inversamente proporcional a creación de área en el tiempo.

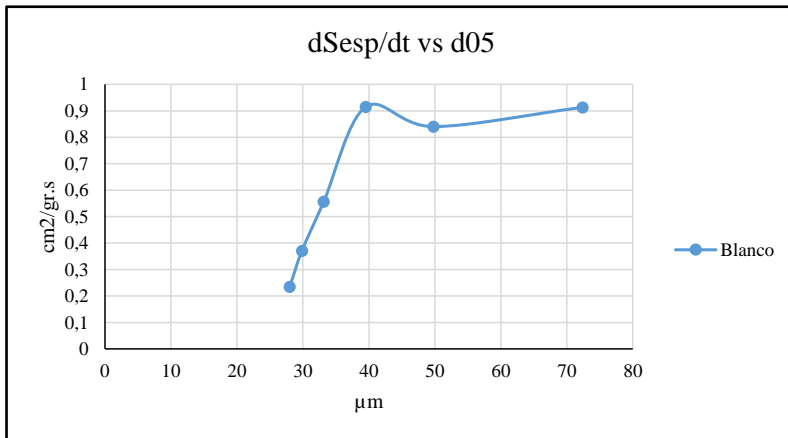
$$\gamma \propto \frac{d}{(dS_{esp}/dt)} \quad \text{Eq. (14)}$$

Con ello, la

Gráfica 7-6 muestra que desde 70 micras la energía superficial del cemento Blanco va disminuyendo al avanzar la molienda, hasta llegar a las 40 micras, a partir de ahí la energía empieza a subir y la molienda no progresa, se para. El hecho de que la energía superficial descienda y no sea una constante, característica del clínker usado, denota que la superficie de las partículas debe de estar recubierta por algún elemento externo al material que beneficia el descenso de dicha energía superficial, que en este caso suponemos será agua. Este hecho concuerda con lo comentado en la bibliografía (Weibel & Mishra 2014). A partir de las 40 micras, la molienda

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

se frena, como demuestra el hecho de que la curva se vaya hacia arriba. Este hecho se comprueba también en la **Gráfica 7-7**, donde la velocidad de creación de área, sufre una caída pronunciada. Se supone que la cantidad de agua a repartir entre tanta superficie es insuficiente y eso hace que la energía superficial de las partículas vaya aumentando al moler y finalmente tiendan a aglomerarse para disminuir dicha energía. El material tiene una resistencia muy grande a crear nueva superficie.



Gráfica 7-7: Velocidad de creación de superficie frente a d_{05} para el Blanco hasta 7000 V.

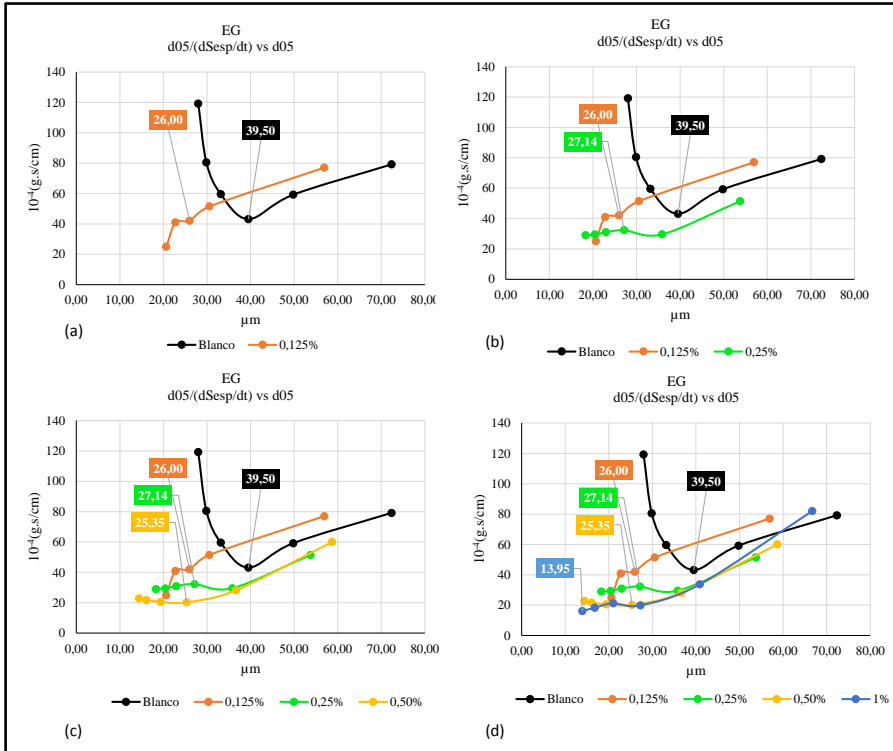
Queda probado en el Blanco, la existencia de una sustancia que modifica la energía superficial al moler, con toda probabilidad agua, y que cuando la fracción de ésta en relación a la superficie de la partículas es despreciable, hecho que parece ocurrir a partir de tamaños medios inferiores a 40 micras, las partículas se aglomeran creando los inconveniente que se han comentado en el capítulo de introducción: pegado de material en las bolas (véase **Ilustración 7-3**) y en las paredes, y excesivo consumo eléctrico para conseguir tamaños medios pequeños.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN



Ilustración 7-3: La imagen de la izquierda pertenece a la molienda del Blanco después de 7000 V y a la derecha molienda del cemento con glicerina como aditivo después del mismo tiempo.

EG



Gráfica 7-8: Variación de la energía superficial del EG según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,125% **Gráfica 7-8 (a):** La curva con este porcentaje, muestra que la energía superficial es mayor que la del Blanco en las primeras 1000 vueltas lo que, en términos de velocidad de creación de superficie supone que, la del Blanco es mayor que la del EG 0,125%. Probablemente el aditivo esté en proceso de reparto por la superficie del clínker. Al seguir moliendo, y sobrepasado un d05 de 35 micras, la energía superficial del EG es menor que la del Blanco y sigue bajando hasta que, sobre un d05 de 25 micras aproximadamente, empieza a subir ligeramente. Parece lógico con una Sesp de aprox. 2600 cm^2/gr , que el aditivo ya no recubra toda la superficie de las partículas y empiecen a aparecer los primeros efectos de apelmazamiento, no

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

muy acusados. Por tanto, con 0,125% de EG, se consigue que el óptimo (monocapa de aditivo o cercana a ella), se sitúe alcanzado un d₀₅ aprox. de 25 micras.

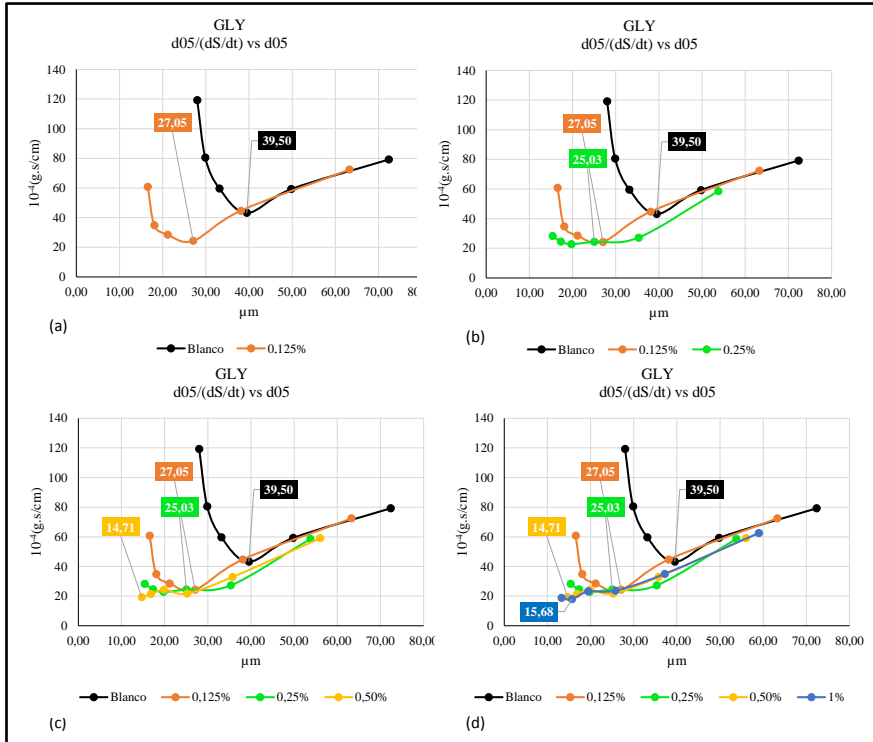
0,25% **Gráfica 7-8 (b)**: Esta curva muestra que desde el principio la energía superficial es menor que la del Blanco y al llegar a 35 micras el descenso deja de ser tan acusado, dificultando la molturación finalmente se alcanza una Sesp alta (aprox. 5000 cm²/gr). El recubrimiento óptimo se produce cuando d₀₅ es aprox. 27 micras lo que se corresponde con una Sesp de 2700 cm²/gr.

0,50% **Gráfica 7-8 (d)**: la energía superficial del cemento tras 1000 V es inferior a la del Blanco y se parece a la del 0,25%. Al avanzar la molienda, dicha energía sigue bajando hasta que se consiguen d₀₅ de 25 micras aprox. (2600 cm²/gr aprox.) que empieza a subir. Al final de 7000 V la Sesp alcanzada es bastante alta (5400 cm²/gr aprox.).

1,00% **Gráfica 7-8 (d)**: Con este porcentaje tras 1000 V, la energía superficial es mayor que la del Blanco, el porcentaje de aditivo es alto y es de suponer que, en las primeras vueltas, cuando la Sesp es baja, la cantidad de aditivo que rodea al polvo, es alta (multicapa rodeando las partículas) lo que podría provocar una adhesión “líquida” entre ellas por la tendencia de las propias moléculas de aditivo a permanecer unidas. A partir de conseguir tamaños de 60 micras aprox. ya la energía superficial del EG 1,00% es menor que la del blanco y sigue bajando hasta que se alcanzan tamaños de d₀₅, de unas 25 micras. A partir de ahí la pendiente cambia y se hace más horizontal aunque la energía sigue bajando hasta las 7000 V.

En el caso del Etilenglicol como ayuda a la molienda, la energía superficial más baja se consigue con el 1% y a su vez esto ha permitido conseguir la superficie específica más alta (5500 cm²/gr aprox.).

GLY



Gráfica 7-9: Variación de la energía superficial de la GLY según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,125% **Gráfica 7-9 (a):** La energía superficial, que empieza siendo como la del Blanco, baja hasta llegar a un recubrimiento óptimo de aditivo monocapa o cercano que se corresponde con 27 μm aprox. y una Sesp de 2200 cm^2/gr . A partir de ahí empieza a subir, denotando la pérdida de eficacia del mismo y, alcanzando finalmente 4340 cm^2/gr .

0,25% **Gráfica 7-9 (b):** En las primeras 1000 V la energía superficial con 0,25% de aditivo es más baja que con 0,125%. Ésta sigue descendiendo hasta llegar al óptimo que en este caso se sitúa alrededor de las 25 micras, aunque la Sesp es casi 2800 cm^2/gr aprox. mayor que con 0,125%. La Sesp final es 5300 cm^2/gr , también mayor que con 0,125%.

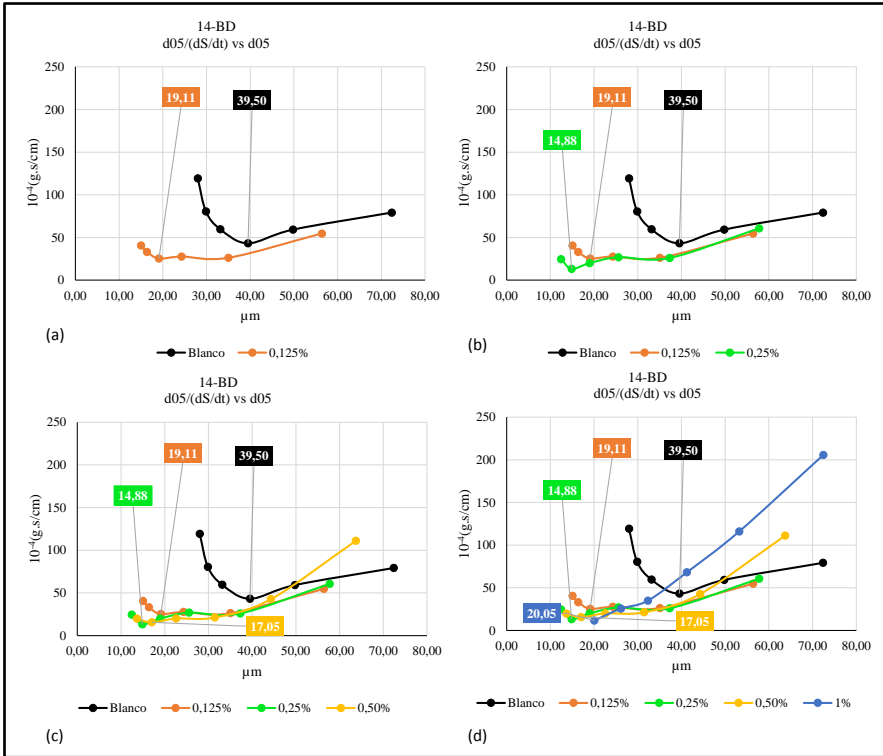
CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

0,50% **Gráfica 7-9 (c)**: El comportamiento es similar al 0,25% aunque la energía sigue bajando hasta que a 7000 V se alcanza una Sesp de 5330 cm²/gr.

1% **Gráfica 7-9 (d)**: Al principio la energía es algo superior que con cantidades de 0,25% y 0,50%. La curva exhibe un comportamiento similar al 0,50% de aditivo en todo el proceso no llegando a alcanzarse el recubrimiento óptimo ya que la curva sigue decreciendo. A 7000 V la Sesp es 5230 cm²/gr, similar a 0,50%.

En el caso de la Glicerina, la energía superficial más baja, ha correspondido con el 1% en que se alcanza una Sesp de 4000 cm²/gr aprox.

14-BD



Gráfica 7-10: Variación de la energía superficial del 14-BD según la Eq. (14), frente a d_{05} hasta 7000 V, con indicación de d_{05} del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,125% **Gráfica 7-10 (a):** Con esta cantidad la energía superficial es inferior que la del Blanco desde las primeras vueltas. Una vez avanza la molienda el butan-1,4-diol consigue un recubrimiento óptimo a aprox. a 20 micras correspondiente a una Sesp de 3500 cm^2/gr y a partir de ahí la energía superficial empieza a subir suavemente. A 7000 V esta ayuda a la molienda consigue que se genere una Sesp de 4800 cm^2/gr aprox.

0,25% **Gráfica 7-10 (b):** Al principio se comporta como el 0,125% en aditivo pero consigue bajar la energía más y a d_{05} más bajo (15 micras) con 4300 cm^2/gr de Sesp aprox. Ese progreso tan positivo de la molienda hasta el óptimo, hace que al final, aunque la energía sube y el área sea 5600 cm^2/gr .

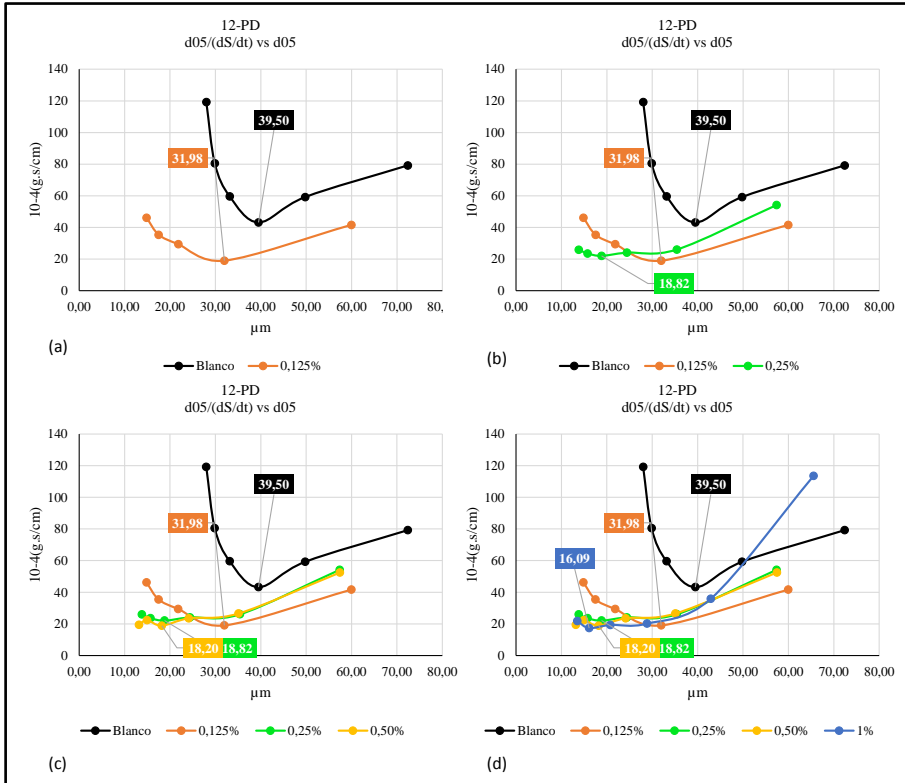
CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

0,50% **Gráfica 7-10 (c)**: Esta cantidad de aditivo hace que la energía superficial sea más alta que el Blanco hasta que se alcanza un d_{05} de 50 micras aprox. Es obvio que tanta cantidad de aditivo, al principio de la molienda cuando la Sesp es baja, dificulte la misma porque el clínker se encuentre muy húmedo de aditivo. Finalmente la energía va descendiendo y al final se consigue una Sesp de $5600 \text{ cm}^2/\text{gr}$ aprox.

1% **Gráfica 7-10 (d)**: Esta cantidad dificulta la molienda hasta bien avanzada la misma, lo que hace que no se alcance tamaños de partícula muy pequeños. El hecho de que la curva siga en descenso a 7000 V, indica que la energía podría seguir bajando al moler y por tanto podrían alcanzarse tamaños más pequeños y superficies específicas más altas. En este caso se llega al final con aprox. $3150 \text{ cm}^2/\text{gr}$ que es una superficie específica alta aunque la energía superficial de este cemento sea la más baja (las partículas están todavía en régimen de multicapa).

Con butan-1,4-diol, el porcentaje de 0,25% es el que ha obtenido mayor Sesp ($4300 \text{ cm}^2/\text{gr}$ aprox.) con la menor energía superficial.

12-PD



Gráfica 7-11: Variación de la energía superficial del 12-PD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,125% **Gráfica 7-11 (a):** Con esta cantidad de aditivo la energía superficial es muy inferior a la del Blanco desde las primeras vueltas. Una vez avanza la molienda se consigue un recubrimiento óptimo a aprox. a 30 micras correspondiente a una Sesp de 2100 cm²/gr y a partir del cual la energía superficial empieza a subir suavemente. A 7000 V el pentan-1,2-diol 0,125% consigue que se genere una Sesp de 5000 cm²/gr aprox.

0,25% **Gráfica 7-11 (b):** Al principio la energía es mayor que con 0,125% de aditivo pero a partir de 25 micras baja respecto de este porcentaje. El recubrimiento óptimo para esta cantidad se sitúa a d05 de 19 micras aprox.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

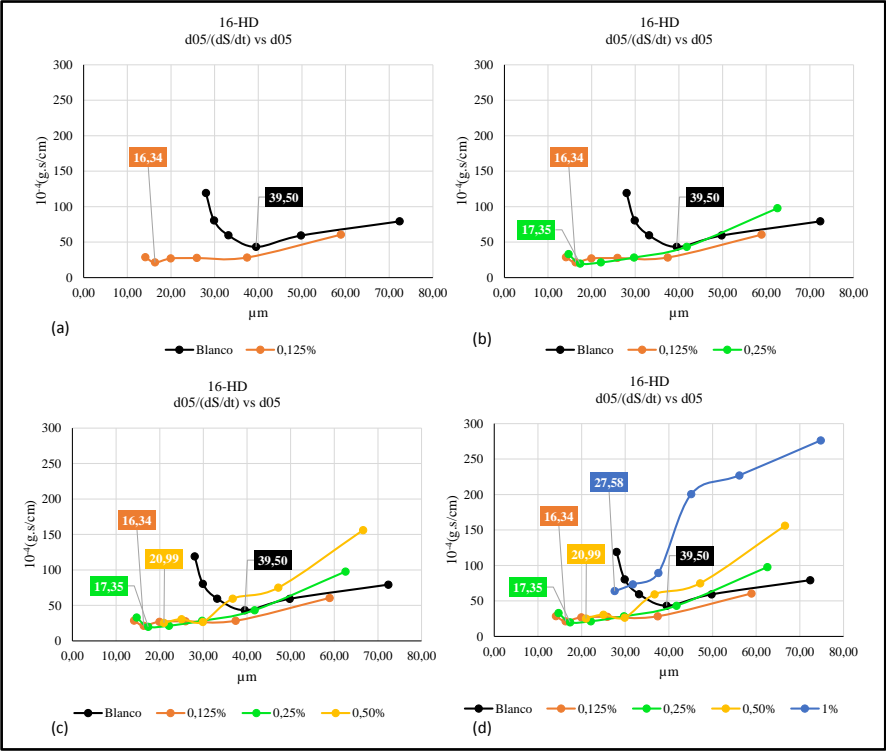
con $3500 \text{ cm}^2/\text{gr}$ de Sesp aprox. Después la curva empieza a subir y el área final obtenida es de $5200 \text{ cm}^2/\text{gr}$ aprox.

0,50% **Gráfica 7-11 (c):** Esta cantidad de aditivo se comporta de manera muy similar al 0,25% en todos los aspectos y a 7000 V consigue bajar la energía respecto del anterior y subir la Sesp a $5400 \text{ cm}^2/\text{gr}$ aprox.

1% **Gráfica 7-11 (d):** Esta cantidad dificulta la molienda hasta alcanzar más o menos las 50 micras. En este caso, aun siendo una cantidad de aditivo alta, se presenta el mínimo de energía superficial a un d_{05} de unas 16 micras ($4000 \text{ cm}^2/\text{gr}$ aprox.) y después la curva sube. En este régimen de monocapa incompleta, se consigue una Sesp de algo más de $5200 \text{ cm}^2/\text{gr}$.

Con pentan-1,2-diol, el 0,50% se ha presentado como la cantidad más eficaz en general.

16-HD



Gráfica 7-12: Variación de la energía superficial del 16-HD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,125%

Gráfica 7-12 (a): Con esta cantidad de aditivo la energía superficial se mantiene siempre por debajo de la del Blanco y tiene su mínimo para un d05 de 16 micras aprox. llegando a proporcionar una Sesp de 4000 cm^2/gr . Después la curva sube suavemente hasta que al final se alcanzan unos 5000 cm^2/gr con d05 entre 13-14 micras.

0,25%

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

Gráfica 7-12 (b): Su comportamiento hasta las 40 micras es peor que el del Blanco. Mejora al 0,125% al alcanzar un d05 entre 25-30 micras y tiene su punto óptimo o mínimo de la curva alrededor de las 17 micras donde se tiene un área por unidad de masa de 3600 cm²/gr. Al final de la molienda se llega a 4700 cm²/gr aprox. peor que con 0,125% de aditivo.

0,50%

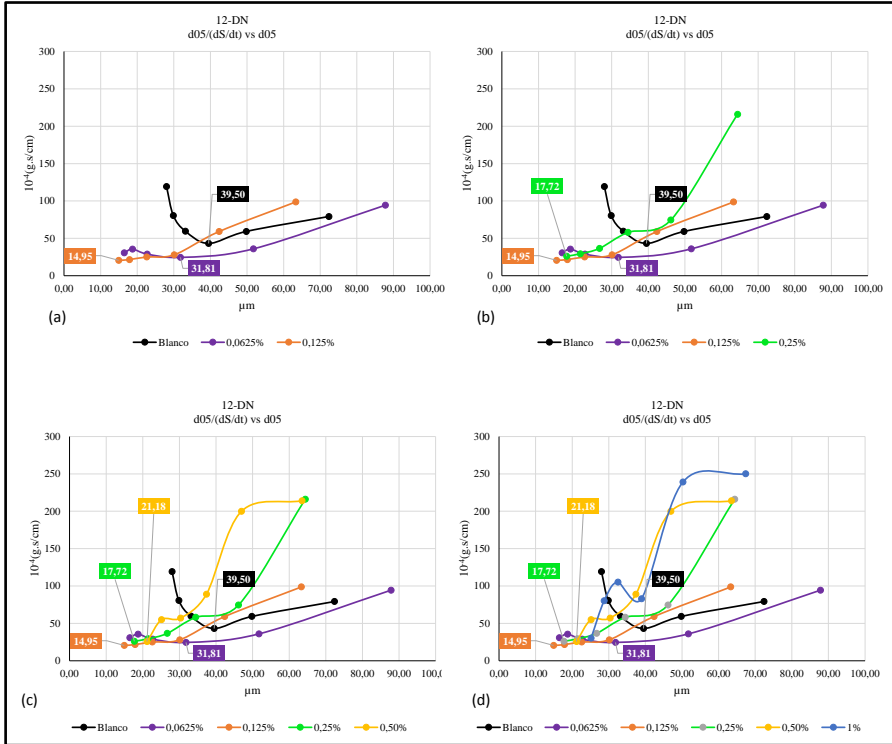
Gráfica 7-12 (c): Este aditivo funciona mal a cantidades altas en las primeras etapas de molienda. Hasta que no alcanza d05 de 35 micras, no baja la energía superficial respecto al Blanco y a 7000 V consigue 4100 cm²/gr, inferior al 0,125% y el 0,25% en aditivo.

1%

Gráfica 7-12 (d): Con esta cantidad hay que moler durante mucho tiempo para poder bajar la energía superficial del sistema. Estamos frente a un aditivo de cadena larga y mucha cantidad del mismo, es decir, el recubrimiento de los granos debe estar formado por una capa muy gruesa de aditivo y que actúa de conglomerante de las partículas. Con este panorama no se consigue un recubrimiento óptimo durante el tiempo de molienda de 7000 V y la Sesp y d05 finales son muy pequeños: aprox. 2100 cm²/gr y 25 micras respectivamente.

Por tanto, se puede afirmar que el hexan-1,6-diol ha ofrecido los mejores resultados con 0,125%.

12-DD



Gráfica 7-13: Variación de la energía superficial del 12-DD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.

0,625% **Gráfica 7-13 (a):** Según se puede observar en la gráfica es el único que consigue mejorar al Blanco desde el principio de la molienda. El d05 correspondiente a la mínima energía es de unas 32 micras, y la Sesp alcanzada hasta ese instante es de aprox. 2400 cm^2/gr . La escasa cantidad de aditivo, hace que este óptimo se alcance pronto, a partir del cual la curva sube muy suavemente y al final se alcanza una Sesp de 4700 cm^2/gr , la más alta junto con 0,125% de todos los porcentajes ensayados con este aditivo.

0,125% **Gráfica 7-13 (a):** Con esta cantidad, la molienda se dificulta al principio y la energía superficial es mayor que la del Blanco hasta aprox. d05 de 35 micras. La curva sigue bajando hasta 30 micras donde la pendiente pasa

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

a descender suavemente hasta llegar a 7000 V donde se haya el punto de mínima energía con d05 de 15 micras y Sesp de 4650 cm²/gr aprox.

0,25% **Gráfica 7-13 (b):** Funciona muy mal al principio de la molienda, mejorando al Blanco a partir de d05 de 35 micras. A partir de ahí la pendiente se hace más suave, es decir la energía superficial baja más lentamente o descende el ritmo de molienda, hasta que al final se obtiene una Sesp de 3700 cm²/gr con d05 de 18 micras aprox.

0,50% **Gráfica 7-13 (c):** Funciona peor que el Blanco y el 0,25% hasta las 35 micras aprox. La curva baja desde el principio con una pendiente pronunciada y al final de la molienda se tiene el valor más bajo (d05 21 micras y Sesp 2300 cm²/gr aprox.). Estos datos sugieren ce pensar que no se ha alcanzado el recubrimiento mínimo en el tiempo de ensayo de 7000 V.

1% **Gráfica 7-13 (d):** Presenta un perfil de curva bastante anómalo, que deja entrever un funcionamiento casi exclusivo en régimen de multicapa de aditivo, que empieza a mejorar al Blanco alrededor de las 30 micras pero que se queda en un valor muy bajo de Sesp (2800 cm²/gr aprox.) y muy alto de d05 (24 micras aprox.).

Según lo visto, el decan-1,2-diol es más efectivo con 0,125% alcanzando una Sesp de algo más de 4600 cm²/gr tras las 7000 V.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

En resumen se puede concluir del análisis de las gráficas anteriores que esta familia de aditivos sigue un patrón de comportamiento durante la molienda parecido. A medida que se va moliendo se van obteniendo tamaños de partículas más pequeños y la energía superficial va disminuyendo hasta alcanzar un mínimo a partir del cual el aumento de Sesp supone un aumento de esta energía. La interpretación de este comportamiento es que el aditivo facilita enormemente la molienda al principio de esta operación hasta que las partículas experimentan un recubrimiento óptimo por parte del aditivo, al seguir moliendo las partículas empiezan a ser muy pequeñas y el aditivo no es capaz de cubrir toda su superficie por lo que llega un momento en que la energía superficial comienza a subir. Con porcentajes altos de aditivos es interesante notar que en los momentos iniciales la molienda se ve dificultada debido a que al tener una baja superficie específica el recubrimiento de los granos estará formado posiblemente por una gruesa capa de aditivo que actúa como apelmazante. A medida que se va moliendo el clinker, el aditivo se reparte en una superficie específica mayor, las curvas de energía superficial descienden hasta alcanzar un recubrimiento óptimo (cantidad de aditivo óptima por unidad de área probablemente monocapa de aditivo o cercana). Si se sigue moliendo, la superficie específica aumenta y la curva de energía empieza a subir ya que no hay cantidad suficiente de aditivo para recubrir toda la superficie de las partículas.

7.2 Relación entre propiedades del cemento hidratado y características del cemento anhidro en la serie conjunta (45+7m)

A partir de las **Tabla 6-46** y **Tabla 6-47**, es posible encontrar el grado de correlación entre el cemento anhidro y las propiedades del cemento hidratado.

7.2.1 Características de los cementos anhidros vs tiempos de fraguado.

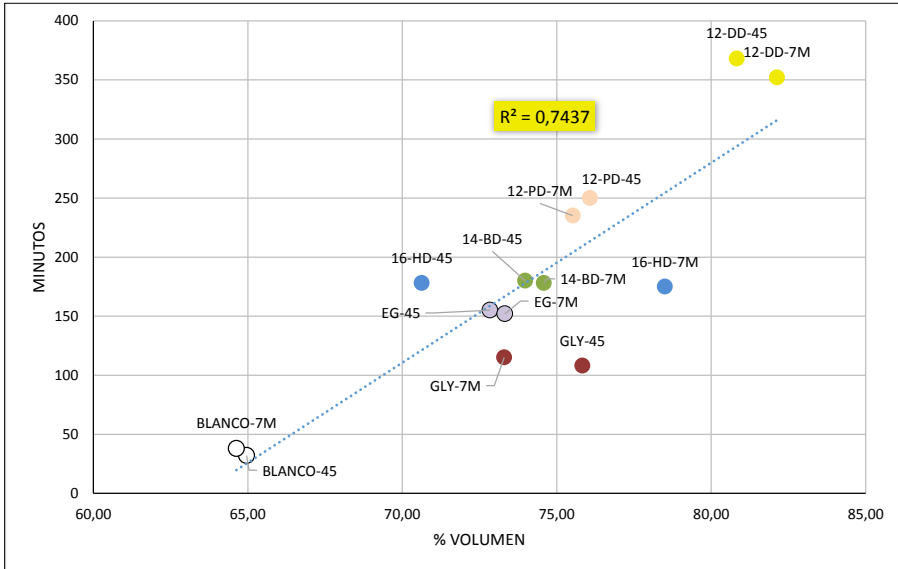
Tras la confrontación de los tiempos de inicio de fraguado IF y final de fraguado FF con $d(0,5)$, superficies específicas y fracciones de finos, medios y gruesos, sólo se encuentra cierta organización entre la fracción de medios y el inicio de fraguado (

Gráfica 7-14). Los porcentajes de las fracciones correspondiente a los diferentes cementos para $3\mu\text{m} < d < 45\mu\text{m}$, sin tener en cuenta el Blanco, y excluyendo del ensayo 12-DD-7M no se diferencian en más de un 15%. Los porcentajes de fracciones de tamaños medios son muy cercanos, con una diferencia máxima en torno al 8%, lo que no supone una gran dispersión. Con esto se revela que los valores de tiempos de inicio de fraguado, están relacionados con el tipo de aditivo usado para la ayuda en la molienda mucho más que con la fracción de medios que contenga cada cemento. Este hecho se refuerza con la observación del ensayo del aditivo 16-HD ya que presenta la diferencia de % de fracción de medios más significativa entre los cementos de las dos series (45: 70,63% y 7M: 78,50%) y el tiempo IF es prácticamente el mismo (45: 178 y 7M: 175).

Según la **Gráfica 6-75** todos los cementos ensayados con aditivos, se retrasan en el tiempo de IF y se ordenan en sentido ascendente de cadena de carbonos sólo interrumpida por el 16-HD. Dicha ordenación parece lógica teniendo en cuenta que a mayor longitud de cadena de carbonos, las moléculas de aditivo que envuelven el grano de cemento tardan más tiempo en disolverse en el agua de fraguado demorándose más en llegar al grano de cemento para comenzar las reacciones de hidratación. Este hecho se pone de

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

manifiesto con el cemento 12-DD, cuyo aditivo (decan-1,2-diol) es muy poco soluble en agua, lo que implica que dicho cemento presente tanto retraso en el inicio de fraguado.

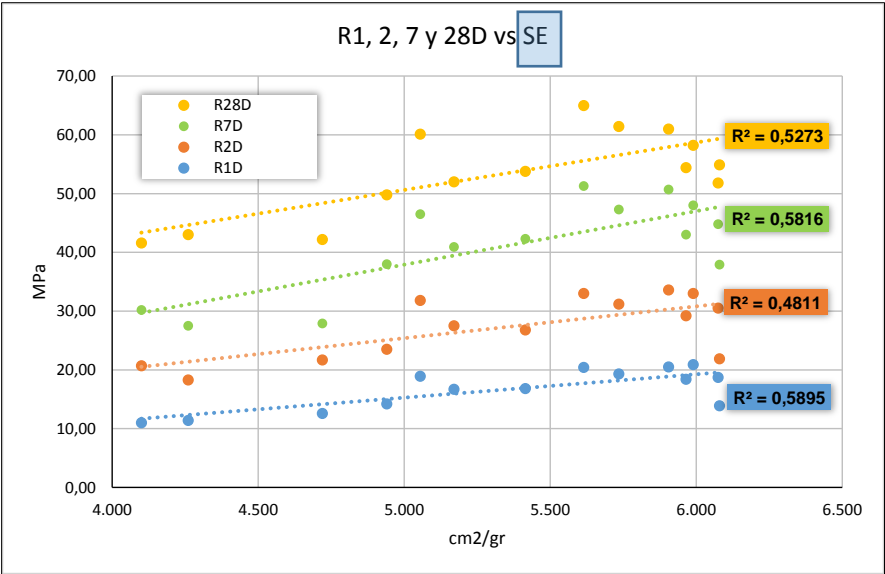


Gráfica 7-14: IF vs $3\mu\text{m} < d < 45\mu\text{m}$ serie (45+7M).

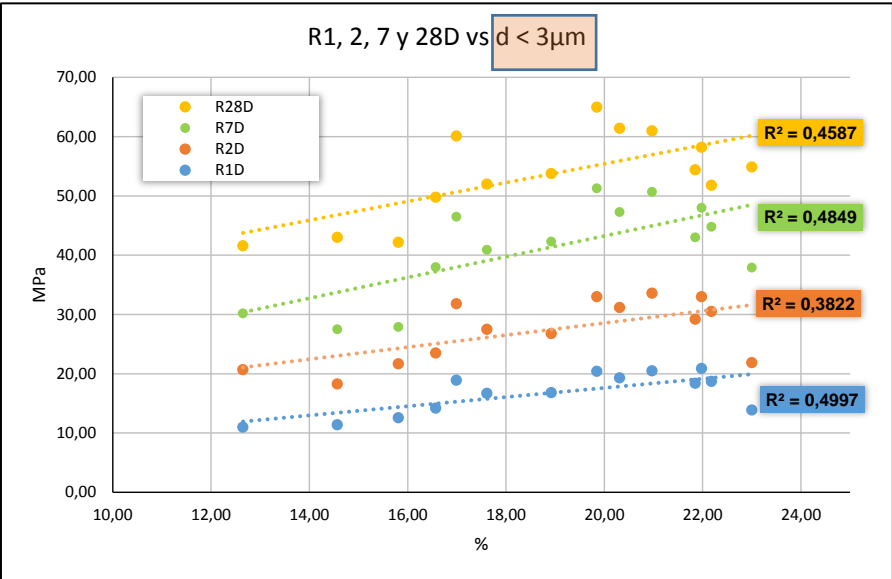
7.2.1 Características de los cementos anhidros vs resistencias a compresión a diferentes edades.

Se presenta a continuación las correlaciones encontradas entre las características de los diferentes cementos en polvo y las resistencias obtenidas tras los ensayos correspondientes a 1, 2, 7 y 28 días. Los parámetros de los cementos anhidros que mejor han correlacionado con las resistencias a diferentes edades han sido la superficie específica (SE) y la fracción de finos ($d < 3\mu\text{m}$).

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN



Gráfica 7-15: Resistencias a compresión a 1, 2, 7 y 28 días vs superficie específica en cementos de ambas series: 45 y 7M.

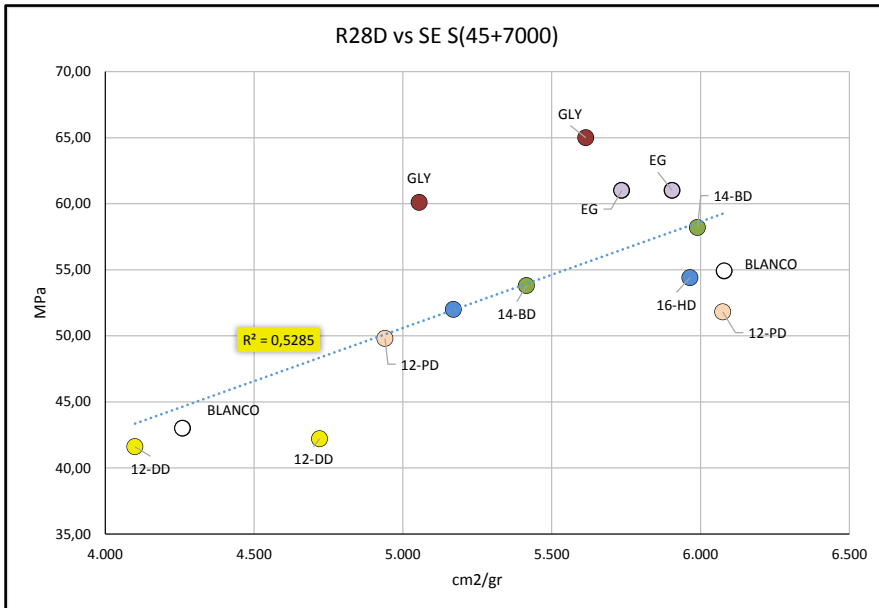


Gráfica 7-16: Resistencias a compresión a 1, 2, 7 y 28 días vs % de la fracción de finos en cementos de ambas series: 45 y 7M.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

De la observación de la **Gráfica 7-15** se puede deducir que la resistencia aumenta con la superficie específica de los cementos y que este comportamiento se mantiene en el tiempo como muestra el paralelismo de las rectas de regresión. La **Gráfica 7-16** que relaciona las resistencias a las edades de 1, 2, 7 y 28 días y el % de la fracción de finos de los cementos, da a entender que a mayor cantidad de partículas con tamaños menores de 3 micras, más resistencia a compresión. Debido a que los cementos han ido adquiriendo una resistencia proporcional a la que consiguieron a la edad de 1 día, las rectas se presentan nuevamente paralelas. Esta tendencia, que ya se muestra en la resistencia a 1 día, es lógica ya que las partículas más finas se hidratan a edades tempranas y cuanto más cantidad de las mismas haya, más núcleos de fases iniciales de hidratación responsables de esas resistencias se forman.

7.2.2 Influencia de los aditivos en la propiedades de los cementos hidratados.



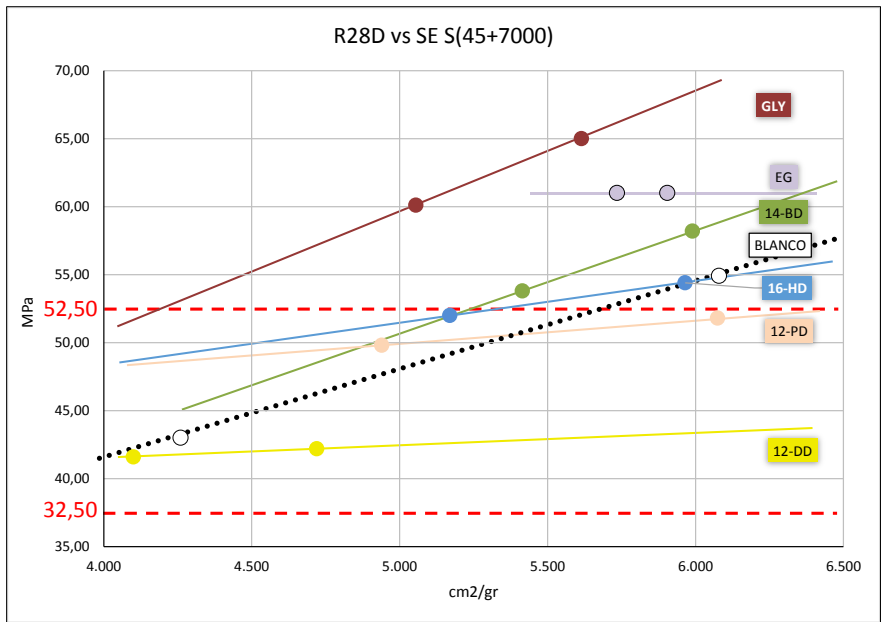
Gráfica 7-17: Resistencias a compresión a 28 días vs superficie específica en cementos de ambas series: 45 y 7M.

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN

La **Gráfica 7-17** vuelve a mostrar la tendencia entre las resistencias a compresión a 28 días y las superficies específicas de los cementos. Se han relacionado datos de cementos que contienen un aditivo diferente, por tanto el comportamiento del polvo frente al agua no sólo estará influido por la superficie específica del cemento sino que también va a afectar el tipo de aditivo añadido. Para apreciar este efecto, es necesario prestar atención al comportamiento de cementos con distinta superficie específica, pero con el mismo aditivo de molienda. En la

Gráfica 7-18 puede apreciarse que al unir con una recta los dos puntos correspondientes a los dos cementos con el mismo aditivo, las pendientes de estas indican la aptitud aproximada de dicho cemento para alcanzar una resistencia dada en función de su superficie específica. El Blanco, sería la frontera a partir de la cual un aditivo podría considerarse satisfactorio. Si por ejemplo se quisiera obtener cementos de la clase resistente 32,5, el uso o no de aditivos en la molienda sería irrelevante. Si se deseara un 52,5, la ausencia de aditivos o el uso de los aditivos 12-DD y 12-PD quedarían descartados. Ambos aditivos presentan una respuesta en resistencia muy baja al aumentar la superficie específica, es decir son aditivos que no benefician en el proceso de hidratación. El 16-HD, sería un aditivo con mejores prestaciones que los dos anteriores y que el cemento sin aditivo, pero no es especialmente satisfactorio. El 14-BD ya es una sustancia que se podría considerar adecuada para obtener resistencias del 52,5 puesto que alcanza resistencias a compresión óptimas con superficies específicas no demasiado altas. Destacan entre todos los cementos los que han sido molturados con EG y GLY, siendo el cemento con GLY-7M, el que ha alcanzado resistencias más altas desde los 7 días con una superficie específica no excesivamente alta.

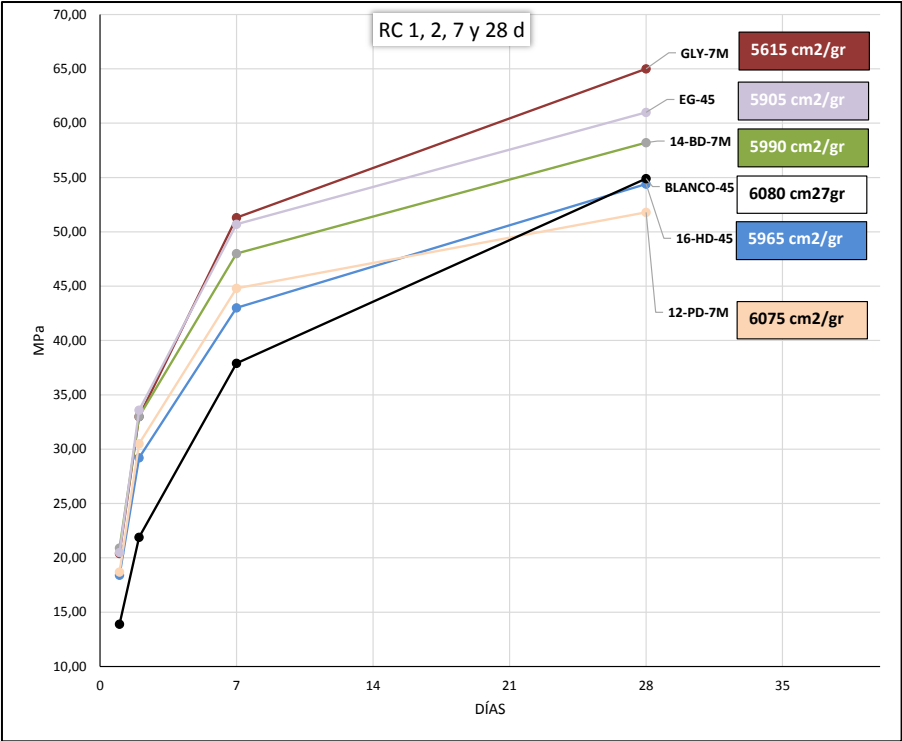
CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN



Gráfica 7-18: Resistencias a compresión a 28 días vs superficies específicas con aproximación lineal por pares de cementos con el mismo aditivo.

Por último, en la **Gráfica 7-19**, se han representado cementos con similares superficies específicas concluyéndose de que lo que los diferencia es la presencia del aditivo, el cual es beneficioso en la mayoría de los casos ya que mejoran las resistencias respecto al cemento sin aditivo (excepto el 12-PD-7M). Entre ellos se establece un orden que se corresponde con la longitud de la cadena de carbonos, de tal forma que a cadenas cortas (EG y GLY 2 y 3 carbonos) mejor se comportan en la hidratación que los aditivos de cadenas más largas (12-PD Y 16-HD 5 y 6 carbonos).

CAPÍTULO 7: DISCUSIÓN



Gráfica 7-19: Curva de endurecimiento de cementos con similares superficies específicas seleccionados de ambas series 45 y 7M.

8. CONCLUSIONES

8. CONCLUSIONES.

Se ha estudiado el efecto de distintos alcoholes alifáticos tanto en la molienda como en las propiedades finales del cemento Portland. Para la primera parte de este estudio se han seleccionado 14 aditivos, todos ellos alcoholes, con distintos números de carbonos en la cadena, distinto número de grupos OH y posición en la cadena. Estos 14 alcoholes han sido añadidos en distintas cantidades al clínker sometiéndolo a molienda durante distintos períodos de tiempo. Con los resultados de las moliendas, se ha caracterizado la evolución de las distribuciones de tamaño de partícula así como otros parámetros significativos del cemento como son su superficie específica, el tamaño medio grano o las fracciones de finos, medios y gruesos. Así mismo se ha evaluado la eficiencia energética de cada molienda. Del análisis de los resultados se concluye que:

1.- Se ha observado experimentalmente que durante la molienda del clínker existe un punto de inflexión a partir del cual el proceso se vuelve ineficiente, con un elevado consumo energético que no se traduce en una mejora de la finura, debido a la aparición del fenómeno de aglomeración. En cambio, con la incorporación de cualquiera de los aditivos de la familia de los alcoholes alifáticos ensayados en esta tesis, en general se han mejorado los parámetros granulométricos (superficie específica y d_{05}) y disminuido el consumo de energía eléctrica. Estas modificaciones se han podido modelizar a través de ecuaciones potenciales y de proporcionalidad con las energías superficiales específicas, que relacionan dichos parámetros y los aspectos energéticos de la molienda.

2.- Los resultados obtenidos indican que las dosificaciones óptimas de aditivos se encuentran, en la mayoría de los casos, en el intervalo de 0,125% a 0,25% sobre peso del clínker. También se ha observado que porcentajes altos de aditivo favorecen en el caso de alcoholes de cadenas cortas como son la Glicerina y el Etilenglicol, son perjudiciales en el caso de los de cadena más larga como son el hexan-1,6-diol, el decan-1-ol y decan-1,2-diol y no

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

parecen tener un efecto en la variación de la cantidad de aditivo en el pentan-1,2-diol y el xilitol, ambos con cadena de 5 carbonos.

En la segunda parte de este estudio, se han seleccionado 6 aditivos (EG, GLY, 14BD, 12PD, 16HD y 12DD) y una dosificación de 0,125%. Se han realizado dos moliendas con condiciones diferentes, a número de vueltas variable “serie 45” y a número de vueltas fijo “7M”. Con los nuevos cementos se identifican: fracciones significativas, superficie específica y tamaño d05 de partícula; además se llevan a cabo ensayos para evaluar tiempos de fraguado y las resistencias a compresión, con y sin aditivos. Con todo, las conclusiones a las que se ha llegado son:

3.- Las distribuciones granulométricas de todos los cementos con aditivos de ambas series, son muy parecidas, sólo los cementos con decan-1,2-diol son diferentes, debido a su dificultad para adquirir grandes superficies específicas en las condiciones de molienda ensayadas. El 12-PD-7M, es el cemento más fino, presentando mayor superficie específica que los demás.

4.- Todos los cementos con aditivos, retrasan el inicio de fraguado respecto del cemento sin aditivo. El tiempo de inicio y final de fraguado es más alto para aditivos con cadena más larga, organizándose de menor a mayor tiempo: carbonos con todos OH (glicerina y etilenglicol), un OH en cada extremo (16-HD y 14-BD) y ambos OH en un único extremo (12-PD y 12-DD).

5.- La influencia de los aditivos en la resistencia a compresión, tiene las siguientes conclusiones:

- Cementos con el mismo aditivo: a mayor superficie específica, mayor resistencia.

- Cementos con aditivos de cadena larga (6C y 10C) presentan bajas resistencias y no demuestran tendencias a adquirir altas resistencias aun con posibles aumentos de su superficie específica, son aditivos no adecuados por lo tanto.

CAPÍTULO 8: CONCLUSIONES

- Cementos con aditivos de cadenas intermedias (4C y 5C) presentan mejores resistencias aunque las tendencias a adquirir mayores resistencias con el aumento de superficie específica es todavía bajo, son aditivos con prestaciones medianas.

- Cementos con aditivos de cadenas cortas (2C y 3C) además de presentar resistencias buenas, la tendencia a aumentar la resistencia con la superficie específica, es alta, son aditivos buenos y entre todos, destaca la glicerina.

6.- Los aditivos de cadena corta EG y GLY, con comportamientos muy parecidos, han demostrado ayudar al proceso de desarrollo de resistencias a compresión del cemento, incluso con cementos con menores Sesp que el Blanco. También han desarrollado más resistencia que el resto de cementos aditivados, aun no siendo los más eficientes durante el proceso de molienda.

11.- El estudio ha revelado a la glicerina como un muy buen aditivo que proporciona buenas prestaciones en los procesos de molidura y, su presencia tras la molienda en el cemento Portland a base de solo clínker y 5% de yeso, beneficia la adquisición de altas resistencias mecánicas a 28 días. Este hecho unido a la facilidad de adquisición y que no es un producto de alto precio, hace de la Glicerina un aditivo de molienda muy satisfactorio.

Por último resaltar que la glicerina dosificada al 0,125% se puede calificar como el aditivo más adecuado de la serie de polioles alifáticos estudiados en esta tesis, justificándose por la consecución de un 30% aprox. más de superficie específica, aumento de resistencia a compresión a 28 días del 50% aprox. y una disminución de aprox. el 10% en el consumo eléctrico, en relación a un cemento sin aditivo. Además, como ventajas adicionales, es un producto industrial ampliamente comercializado y con un coste relativamente bajo.

9.- FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

9. FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN.

Tras la investigación realizada y las conclusiones a las que se ha podido llegar, surgen una serie de curiosidades e interrogantes que deberían abordarse en un futuro, esto son:

- Profundizar en el conocimiento del mecanismo de actuación de los aditivos durante la molienda y el papel del agua que ha reaccionado superficialmente con el clínker.
- Realizar un estudio más minucioso sobre cuáles son los mecanismos de intervención del aditivo en los procesos de hidratación y de desarrollo de las resistencias mecánicas.
- Ampliar el estudio a otras familias de compuestos orgánicos (ánimas, ésteres, ácidos, cetonas, etc.), a la mezcla de compuestos de la misma familia o con otros grupos funcionales, estudiando su comportamiento tanto en la molienda, como en las propiedades del cemento hidratado.
- Estudios comparativos de la influencia de los aditivos de molienda en la fluidez o manejabilidad del polvo de cemento.

10.- BIBLIOGRAFÍA

10. BIBLIOGRAFÍA

- Assaad, J.J. & Issa, C.A., 2014. Effect of clinker grinding aids on flow of cement-based materials. *Cement and Concrete Research*, 63, pp.1–11.
- Beddow, J.K., 1980. Particulate Science and Technology. *Chemical Publishing Co.*
- Bouzoubaâ, N. et al., 1997. The effect of grinding on the physical properties of fly ashes and a portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, 27(12), pp.1861–1874.
- Bravo, A. et al., 2003. Grinding Aids: a Study on Their Mechanism of Action. *23th International Congress on the Chemistry of Cement.*, pp.1100–1110.
- CEMBUREAU -European Cement Association-, 2015. CEMBUREAU |. *Informe de Actividades 2015.*
- Chemicaland 21, 1,2-DECANEDIOL. Available at: <http://chemicaland21.com/specialtychem/nd/1,2-DECANEDIOL.htm> [Accessed April 12, 2017].
- CITIUS, C., Laboratorio de Rayos X: Equipamiento. Available at: <http://investigacion.us.es/scisi/sgi/servicios/area-de-rayosx/equipamiento> [Accessed April 4, 2017].
- Committee on Comminution and Energy Consumption, 1981. Comminution and Energy Consumption. National Materials Advisory Board Report No. NMAB-364, National Academy Press, Washington, D.C
- Consulting, G., 2016. Global Cement Grinding Aids Market - Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends, and Forecast 2016-2021..
- Davis, E., 1919. Fine crushing in ball mills. *Trans. AIME.*
- Deckers, M. & Stettner, W., 1979. Die Wirkung von Mahlhilfsmitteln unter besonderer Berücksichtigung der Mühlenbedingungen (Effect of grinding aids with special consideration of the mill conditions). *Aufbereitungs-Technik*, (10), pp.545–550.
- Deniz, V., 2004. The effect of mill speed on kinetic breakage parameters of clinker and limestone. *Cement and Concrete Research*, 34(8), pp.1365–

1371.

- Duda, W., 1977. *Manual tecnológico del Cemento* S. A. Editores Técnicos Asociados, ed., Barcelona.
- Engelsen, C.J., 2008. Quality improvers in cement making – State of the art, COIN Project P1 Advanced Cementing Materials. SINTEF Building and Infrastructure, Oslo, 2008.
- Estrada Vega, Á., 2006. Aditivos de molienda, aliados a tener en cuenta. *a/c Arte y cemento*, 2024, pp.112–114.
- Evans, J.W. & Jonghe, L.C. De, 2002. *The Production and Processing of Inorganic Materials* TMS, ed.,
- Holmes, H.N. & McKelvey, J.B., 1928. The reversal of Traube's rule of adsorption. *Journal of Physical Chemistry*, 32, pp.1522–1523.
- Imse, W., 1972. Messung der Fliessfaehigkeit von Zement.
- Jolicoeur, C. et al., 2007. Polyol-type Compounds as Clinker Grinding Aids: Influence on Powder Fluidity and on Cement Hydration. *12th International Congress on the Chemistry of Cement.*, pp.3–4.
- Katsioti, M. et al., 2009. Characterization of various cement grinding aids and their impact on grindability and cement performance. *Construction and Building Materials*, 23(5), pp.1954–1959.
- Krishnan, A., Siedlecki, C.A. & Vogler, E.A., 2003. Traube-Rule Interpretation of Protein Adsorption at the Liquid–Vapor Interface.
- Li, W. et al., 2015. The mechanochemical process and properties of Portland cement with the addition of new alkanolamines. *Powder Technology*, 286, pp.750–756.
- Madlool, N.A. et al., 2011. A critical review on energy use and savings in the cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(4), pp.2042–2060.
- Madlool, N.A. et al., 2013. An overview of energy savings measures for cement industries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 19, pp.18–29.
- Martins, S., 2011. Exploring Tumbling Mill Dynamics Through Sensor

Development. *ProQuest Dissertations and Theses*.

- Mikulčić, H. et al., 2016. Reducing greenhouse gasses emissions by fostering the deployment of alternative raw materials and energy sources in the cleaner cement manufacturing process. *Journal of Cleaner Production*, 136, pp.119–132.
- Mishra, B.K. & Rajamani, R.K., 1994. Simulation of charge motion in ball mills. Part 1: experimental verifications. *International Journal of Mineral Processing*, 40(3–4), pp.171–186.
- Mishra, R.K. et al., 2014. A force field for tricalcium aluminate to characterize surface properties, initial hydration, and organically modified interfaces in atomic resolution. *Dalton transactions*, 43(27), pp.10602–10616.
- Mishra, R.K., 2012. *Simulation of interfaces in construction materials: tricalcium silicate, gypsum, and organic modifiers*. University Akron, USA, 2012.
- Mishra, R.K., Flatt, R.J. & Heinz, H., 2013. Force field for tricalcium silicate and insight into nanoscale properties: Cleavage, initial hydration, and adsorption of organic molecules. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(20), pp.10417–10432.
- Neikov, O. D., Naboychenko, S. S., & Dowson, G. (2009). Mechanical crushing and grinding. *Handbook of non-ferrous metal powders*, 47-62.
- Oficemen -Agrupación de fabricantes de cemento de España-, 2015. Anuario del sector cementero español 2015.
- Ohunakin, O.S. et al., 2003. Energy and Cost Analysis of Cement Production Using the Wet and Dry Processes in Nigeria. *Energy and Power Engineering*, 5, pp.537–550.
- Popovic, K. (1971). Effects of grinding aids on portland cement clinker. *Cement (Zagreb)*, 15(1), 14-17.
- Powell, M.S. & McBride, A.T., 2004. A three-dimensional analysis of media motion and grinding regions in mills. *Minerals Engineering*, 17(11–12), pp.1099–1109.
- RC-08, 2008. Instrucción para la recepción de cementos (RC-08). *Boletín*

CAPÍTULO 10: BIBLIOGRAFÍA

Oficial del Estado, pp.27794–27841.

RC-16, 2016. Real Decreto 256/2016, de 10 de junio, por el que se aprueba la Instrucción para la recepción de cementos (RC-16).

RC-75, 1975. *Real Decreto 1964/1975, de 23 de mayo RC-75*, España.

Rose, H. E., & Sullivan, R. M. E. 1958. A treatise on the internal mechanics of ball, tube, and rod mills. Constable.

Scheibe, W., Hoffmann, B. & Dombrowe, H., 1974. Einige probleme des einsatzes von mahlhilfsmitteln in der zementindustrie. *Cement and Concrete Research*, 4(2), pp.289–298.

Schneider, H., 1970. Sobre empleo de aditivos de molienda en la molturación de cemento. *Materiales de construcción*, 140, pp.33–48.

Schneider, M. et al., 2011. Sustainable cement production—present and future. *Cement and Concrete Research*, 41(7), pp.642–650.

Sohoni, S., Sridhar, R. & Mandal, G., 1991. The effect of grinding aids on the fine grinding of limestone, quartz and Portland cement clinker. *Powder Technology*, 67(3), pp.277–286.

Telesca, A. et al., 2017. Use of oxyfuel combustion ash for the production of blended cements: A synergetic solution toward reduction of CO₂ emissions. *Fuel Processing Technology*, 156, pp.211–220.

Teoreanu, I. & Guslicov, G., 1999a. Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding. *Cement and Concrete Research*, 29(1), pp.9–15.

Teoreanu, I. & Guslicov, G., 1999b. Mechanisms and effects of additives from the dihydroxy-compound class on Portland cement grinding. *Cement and Concrete Research*, 29(1), pp.9–15.

Teoreanu, I. & Guslicov, G., 1995. Studiu comparativ al actiunii unor aditivi tensioactivi asupra macinarii cementurilor portland. *Materiale de constructii*, XXV(3), pp.215–224.

Watanabe, H., 1999. Critical rotation speed for ball-milling. *Powder Technology*, 104(1), pp.95–99.

CAPÍTULO 10: BIBLIOGRAFÍA

- Weibel, M. & Mishra, R.K., 2014. Comprehensive understanding of Grinding aids. *ZKG*, (June).
- Yang, R.Y. et al., 2008. Numerical simulation of particle dynamics in different flow regimes in a rotating drum. *Powder Technology*, 188(2), pp.170–177.
- Zhang, Y., Fei, A. & Li, D., 2016. Utilization of waste glycerin, industry lignin and cane molasses as grinding aids in blended cement. *Construction and Building Materials*, 123, pp.785–791.

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1-1: Movimiento típico de carga del molino de tambor, 25

Ilustración 1-2: Patrones de flujo de partículas a diferentes velocidades de rotación que muestran diferentes regímenes de flujo: (a) caída; (b) transición de desplome-rodadura; (c) laminar; (d) cascada; (e), cataratas; y (f) centrifugación. El color representa la velocidad de la partícula. (Yang et al. 2008)..... 27

Ilustración 1-3: Regiones de regímenes de molienda en molino de bolas. 28

Ilustración 1-4: Sección longitudinal de molino de bolas con tres cámaras. (Beddow 1980) 30

Ilustración 1-5: Imagen del interior de la segunda cámara del molino industrial de la empresa CEBASA. (Cortesía de Cementos Barrero S.A.) 30

Ilustración 2-1: : Table 4-15 Examples of the effects of grinding aids in dry grinding system (Committee on Comminution and Energy Consumption 1981). 36

Ilustración 2-2: Evolución de la producción de cemento gris del sector cementero español (miles de t) (Oficemen -Agrupación de fabricantes de cemento de España- 2015) 38

Ilustración 2-3: Óxido de calcio, simulación de (a) fractura energéticamente desfavorable e improbable con cargas parcialmente separadas. (b) Fractura sin agua y ayuda a la molienda. Las superficies formadas se atraen muy fuertemente entre sí. (c) Fractura sólo con agua y sin ayuda a la molienda. Las superficies formadas se atraen fuertemente entre sí. (Weibel & Mishra 2014) 51

Ilustración 2-4: Óxido de Calcio simulación de (a) fractura con agua y glicerina. Las superficies formadas se atraen moderadamente. (b) Fractura con agua y dietilenglicol (DEG). Las superficies formadas se atraen débilmente. (c) Fractura con agua y diisopropanolamina (DIPA). Las superficies formadas se atraen muy débilmente.	52
Ilustración 4-1: Imagen del clínker en “rama”	67
Ilustración 5-1: Difractómetro D8 Advance A25 (D8I-90)	78
Ilustración 5-2: Espectrómetro de fluorescenciasde rayos X (XRF) Zentium de Panalytical.	80
Ilustración 5-3: Quebrantadora de mandíbulas de laboratorio de CEBASA.	83
Ilustración 5-4: A la izquierda, imagen del molino sin forrar. A la derecha, imagen del molino forrado y con radiador a falta de colocación de tapa superior forrada.	84
Ilustración 5-5: Imagen del control de temperatura del molino.	85
Ilustración 5-6: Clínker tamizado con aditivo añadido en el interior del molino...	91
Ilustración 5-7: Unidad de dispersión Scirocco 2000 para muestreo en vía seca.	92
Ilustración 5-8: Extracción de la muestra desde el molino.	93
Ilustración 5-9: Colocación de la muestra en analizador	94
Ilustración 5-10: Unidad de dispersión con tapa cerrada preparada para analizar.	94
Ilustración 5-11: Configuración de la medición por ordenador y resultado en fichero pdf.	95
Ilustración 5-12: Tabla A1.1.1. Cementos comunes de la RC-08.	99

Ilustración 6-1: Fracciones de finos, medios y gruesos, de los cementos de la serie 45 ordenadas de menor a mayor %	189
Ilustración 6-2: Fracciones de finos, medios y gruesos en tanto por ciento, de los cementos de la serie 7M ordenadas de menor a mayor %.	191
Ilustración 7-1: Gráficas Sesp vs d05 de todos los aditivos seleccionados a todos los porcentajes usados (0,125%, 0,25%, 0,50% y 1%).	208
Ilustración 7-2: Esquema de partícula parcialmente recubierta de aditivo	212
Ilustración 7-3: La imagen de la izquierda pertenece a la molienda del Blanco después de 7000 V y a la derecha molienda del cemento con glicerina como aditivo después del mismo tiempo.	215

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1-1: Consumo de energía en los diferentes procesos de fabricación de cemento. 15

Tabla 2-1: Resumen bibliográfico relevante sobre el uso de aditivos en la molienda desde 1991, con identificación de los principales aditivos y dosis empleados en la molienda del clinker portland. 40

Tabla 2-2: (continuación de tabla 2-1)). 41

Tabla 2-3: Clasificación de los aditivos de molienda tratados en la bibliografía de referencia, con indicación de su estructura y abreviatura comercial. 42

Tabla 2-4: Selección de los métodos usados en la evaluación del comportamiento de los aditivos en principales referencias bibliográficas. 43

Tabla 4-1: Estructura y propiedades físico-químicas de los aditivos estudiados.... 68

Tabla 4-2: Estructura y propiedades físico-químicas de los aditivos estudiados.... 69

Tabla 5-1: Esquema de la metodología seguida para la evaluación de una serie de alcoholes alifáticos como coadyuvantes en la molienda de clínker portland. 73

Tabla 5-2: Alcoholes alifáticos propuestos como aditivos de molienda. Estudiados y excluidos. 76

Tabla 5-3: Condiciones de medida equipo de difracción, para la caracterización del clínker usado. 79

Tabla 5-4: Características del molino de laboratorio y condiciones de temperatura de molienda. 86

Tabla 5-5: Comparativa entre condiciones de molienda industrial y molienda en laboratorio 87

Tabla 5-6: Aditivos, porcentajes y número de vueltas, de los ensayos de la primera etapa 90

Tabla 5-7: Aditivos, porcentaje y número de vueltas del molino de los ensayos de la segunda etapa del estudio. 91

Tabla 5-8: Características del sistema de medición del consumo de energía eléctrica a través del Skylab 903..... 97

Tabla 6-1: Resultados de la cuantificación de fases por el método Rietveld..... 109

Tabla 6-2: Resultados del análisis químico por Fluorescencias de rayos X, según UNE-EN 196-2:2014 y cuantificación de fases por fórmulas de Bogue.	110
Tabla 6-3: Superficie específica y $d(0,5)$, del cemento de referencia sin aditivos (Blanco) a diferentes números de vueltas con indicación del tiempo en segundos.	111
Tabla 6-4: EG: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	115
Tabla 6-5: EG: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.	116
Tabla 6-6: GLY: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	119
Tabla 6-7: GLY: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.	119
Tabla 6-8: 12-PRD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	122
Tabla 6-9: 12-PRD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	122
Tabla 6-10: 13-PRD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	125
Tabla 6-11: 13-PRD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. .	125
Tabla 6-12: 12-BD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	128
Tabla 6-13: 12-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	128
Tabla 6-14: 13-BD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	131
Tabla 6-15: 13-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	131
Tabla 6-16: 14-BD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	135
Tabla 6-17: 14-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	135
Tabla 6-18: 23-BD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	138
Tabla 6-19: 23-BD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	138
Tabla 6-20: 124-BT: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas. ...	141
Tabla 6-21: 124-BT: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. .	141
Tabla 6-22: 12-PD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	144
Tabla 6-23: 12-PD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	144
Tabla 6-24: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	147
Tabla 6-25: XYLT: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas. ...	147
Tabla 6-26: 16-HD: Variación de d_{05} por % de aditivo y número de vueltas.	150

Tabla 6-27: 16-HD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.	150
Tabla 6-28: 1-DN: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.....	153
Tabla 6-29: 1-DN: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.	153
Tabla 6-30: 12-DD: Variación de d05 por % de aditivo y número de vueltas.....	157
Tabla 6-31: 12-DD: Variación de Sesp por % de aditivo y número de vueltas.	157
Tabla 6-32: Consumo eléctrico del cemento EG.	160
Tabla 6-33: Consumo eléctrico del cemento GLY.	162
Tabla 6-34: Consumo eléctrico del cemento 12-PRD.	163
Tabla 6-35: Consumo eléctrico del cemento 13-PRD.	164
Tabla 6-36: Consumo eléctrico del cemento 12-BD.	166
Tabla 6-37: Consumo eléctrico del cemento 13-BD.	167
Tabla 6-38: Consumo eléctrico del cemento 14-BD.	168
Tabla 6-39: Consumo eléctrico del cemento 23-BD.	169
Tabla 6-40: Consumo eléctrico del cemento 124-BT.....	170
Tabla 6-41: Consumo eléctrico del cemento 12-PD.....	172
Tabla 6-42: Consumo eléctrico del cemento XYLT.....	173
Tabla 6-43: Consumo eléctrico del cemento 16-HD.	174
Tabla 6-44: Consumo eléctrico del cemento 1-DN.	175
Tabla 6-45: Consumo eléctrico del cemento 12-DD.	176
Tabla 6-46: Resumen de resultados obtenidos tras moliendas con aditivos seleccionados y Blanco, para las series denominadas: 45 y 7M.	187
Tabla 6-47: Resumen de resultados tras ensayos de resistencia a compresión y tiempos de inicio y fin de fraguado, realizados a cementos de series 45 y 7M.	195

ÍNDICE DE GRÁFICAS

Gráfica 6-1: Componentes mayoritarios y minoritarios del clínker Portland comercial utilizado. 105

Gráfica 6-2: Trazas del clínker Portland comercial utilizado. 106

Gráfica 6-3: Fracción de volumen acumulado en % frente al tamaño de partícula del cemento Blanco con indicación de la posición d05. 112

Gráfica 6-4: Tamaño d05 de fracción de volumen acumulado medio según avanza el tiempo de molienda de 1000 a 50000V. 113

Gráfica 6-5: Superficie específica del Blanco según avanza el tiempo de molienda desde 1000 V hasta 50000V. 114

Gráfica 6-6: EG: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 116

Gráfica 6-7: EG: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 117

Gráfica 6-8: EG: Tamaño medio de grano a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes. 118

Gráfica 6-9: GLY: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 120

Gráfica 6-10: GLY. Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 121

Gráfica 6-11: GLY: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes. 121

Gráfica 6-12: 12-PRD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 123

Gráfica 6-13: 12-PRD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 123

Gráfica 6-14: 12-PRD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes. 124

Gráfica 6-15: 13-PRD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo. 126

Gráfica 6-16: 13-PRD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	126
Gráfica 6-17: 13-PRD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	127
Gráfica 6-18: 12-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.....	129
Gráfica 6-19: 12-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	129
Gráfica 6-20: 12-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	130
Gráfica 6-21: 13-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.....	132
Gráfica 6-22: 13-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	133
Gráfica 6-23: 13-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	134
Gráfica 6-24: 14-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.....	136
Gráfica 6-25: 14-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	137
Gráfica 6-26: 14-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	137
Gráfica 6-27: 23-BD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.....	139
Gráfica 6-28: 23-BD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	139
Gráfica 6-29: 23-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	140
Gráfica 6-30: 124-BT: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.....	142
Gráfica 6-31: 124-BT: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	142

Gráfica 6-32: 124-BD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	143
Gráfica 6-33: 12-PD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	145
Gráfica 6-34: 12-PD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	145
Gráfica 6-35: 12-PD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	146
Gráfica 6-36: XYLT: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	148
Gráfica 6-37: XYLT: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	148
Gráfica 6-38: XYLT: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	149
Gráfica 6-39: 16-HD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	151
Gráfica 6-40: 16-HD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	152
Gráfica 6-41: 16-HD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	152
Gráfica 6-42: 1-DN: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	154
Gráfica 6-43: 1-DN: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	155
Gráfica 6-44: 1-DN: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	156
Gráfica 6-45: 12-DD: Variación de d05 con el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	158
Gráfica 6-46: 12-DD: Variación de la superficie específica en el tiempo para cada porcentaje de aditivo.	159
Gráfica 6-47: 12-DD: d05 a 7000 V, distintos % de aditivo con indicación de las Sesp correspondientes.	159

Gráfica 6-48: EG: Eficiencia energética.	161
Gráfica 6-49: GLY: Eficiencia energética.....	162
Gráfica 6-50: 12-PRD: Eficiencia energética.....	163
Gráfica 6-51: 13-PRD: Eficiencia energética.....	165
Gráfica 6-52: 12-BD: Eficiencia energética.....	166
Gráfica 6-53: 13-BD: Eficiencia energética.....	167
Gráfica 6-54: 14-BD: Eficiencia energética.....	168
Gráfica 6-55: 23-BD: Eficiencia energética.....	169
Gráfica 6-56: 124-BT: Eficiencia energética.....	171
Gráfica 6-57: 12-PD: Eficiencia energética.....	172
Gráfica 6-58: XYLT: Eficiencia energética.....	173
Gráfica 6-59: 16-HD: Eficiencia energética.....	174
Gráfica 6-60: 1-DN: Eficiencia energética.....	176
Gráfica 6-61: 12-DD: Eficiencia energética.....	177
Gráfica 6-62: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con todos los carbonos con un OH.	178
Gráfica 6-63: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con OH en las posiciones 1 y 2.....	179
Gráfica 6-64: Superficies específicas frente a la energía eléctrica consumida, para aditivos con todos los carbonos con 1 OH al principio de la cadena y otro OH al final de la misma.	180
Gráfica 6-65: Resumen de las superficies específicas frente al consumo de energía en aditivos alifáticos con estructura de 4 carbonos y diferente número y posición de OH.....	181
Gráfica 6-66: Comparativa de cementos molturados con aditivos de cadenas largas: 16-HD, 1-DN y 12DD, a diferentes cantidades.....	182
Gráfica 6-67: Eficiencia energética en la molienda de todos los cementos, obtenidos al molturar con 0,125% de aditivo.....	185
Gráfica 6-68: Eficiencia energética en la molienda del conjunto a 0,125% a 7000 V, con indicación de cementos seleccionados.....	186

Gráfica 6-69: Curvas (media dos moliendas) del % acumulado de cemento Blanco y con 0,125% de aditivo de la serie 45.....	189
Gráfica 6-70: Curvas (media dos moliendas) del % acumulado de cemento Blanco y con 0,125% de aditivo, a 7000 V.	192
Gráfica 6-71: Curvas % acumulado de cementos con 0,125%, suma de las series 45 y 7M.	193
Gráfica 6-72: Curvas % acumulado de cementos con 0,125%, suma de las series 45 y 7M, sin BLANCO-45, BLANCO-7M y 12-DD-45.....	194
Gráfica 6-73: Curva de endurecimiento de cementos de la serie 45 a 1, 2, 7 y 28 días con indicación de la superficie específica.	196
Gráfica 6-74: Curva de endurecimiento de cementos de la serie 7M a 1, 2, 7 y 28 días.	197
Gráfica 6-75: Tiempos de inicio de fraguado con indicación del tiempo mínimo indicado en la RC-08 y la RC-16 en los cementos de las series 45 y 7M.	198
Gráfica 6-76: Tiempos de final de fraguado en los cementos de las series 45 y 7M.	199
Gráfica 6-77: Tiempos transcurridos entre el inicio y el fin del fraguado en los cementos de las series 45 y 7M.	199
Gráfica 7-1: Representación gráfica de la Sesp del Blanco frente al d05. Molineda con paradas a diferente número de vueltas. En azul hasta 7000 V y en naranja hasta 50.000 V. (a) y (b), representan los mismo pero en (b) los ejes son logarítmicos para mayor claridad porque la tendencia es una línea recta.	204
Gráfica 7-2: Variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d05.	206
Gráfica 7-3: Vista ampliada de la variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d05.	207
Gráfica 7-4: La gráfica (a) y la (b) representan lo mismo: Sesp vs d05 de todos los aditivos seleccionados y con todos los porcentajes, sólo que la (b) está en escala logarítmica para ver con mayor claridad la recta de la ley potencial.....	210
Gráfica 7-5: Sesp vs d05 de todos los cementos elegidos y todos los porcentajes ensayados (azul) y el Blanco (naranja), hasta 7000 V.....	211
Gráfica 7-6: Variación de la energía superficial del Blanco según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V.	213

Gráfica 7-7: Velocidad de creación de superficie frente a d05 para el Blanco hasta 7000 V.....	214
Gráfica 7-8: Variación de la energía superficial del EG según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	216
Gráfica 7-9: Variación de la energía superficial de la GLY según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	218
Gráfica 7-10: Variación de la energía superficial del 14-BD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	220
Gráfica 7-11: Variación de la energía superficial del 12-PD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	222
Gráfica 7-12: Variación de la energía superficial del 16-HD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	224
Gráfica 7-13: Variación de la energía superficial del 12-DD según la Eq. (14), frente a d05 hasta 7000 V, con indicación de d05 del recubrimiento óptimo de aditivo, o de mínima energía superficial.	226
Gráfica 7-14: IF vs $3\mu\text{m} < d < 45\mu\text{m}$ serie (45+7M).	230
Gráfica 7-15: Resistencias a compresión a 1, 2, 7 y 28 días vs superficie específica en cementos de ambas series: 45 y 7M.....	231
Gráfica 7-16: Resistencias a compresión a 1, 2, 7 y 28 días vs % de la fracción de finos en cementos de ambas series: 45 y 7M.....	231
Gráfica 7-17: Resistencias a compresión a 28 días vs superficie específica en cementos de ambas series: 45 y 7M.	232
Gráfica 7-18: Resistencias a compresión a 28 días vs superficies específicas con aproximación lineal por pares de cementos con el mismo aditivo.	234
Gráfica 7-19: Curva de endurecimiento de cementos con similares superficies específicas seleccionados de ambas series 45 y 7M.	235